

Werkstoffkundliche Untersuchungen zum Titan- Keramik-Verbund

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor medicinae dentariae (Dr. med. dent.)

vorgelegt dem Rat der Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Christian Röver
geboren am 09.02.1979 in Erfurt

Gutachter

- 1. Prof. Dr. Dieter Welker, Jena**
- 2. PD Dr. Florentine Jahn, Jena**
- 3. Prof. Dr. Jürgen Geis-Gerstorfer, Tübingen**

Tag der öffentlichen Verteidigung: 06.10.2009

Inhaltsverzeichnis	Seite
Abkürzungsverzeichnis	4
1 Zusammenfassung	5
2 Einleitung	8
2.1. Historie und Allgemeines zum Werkstoff Titan	8
2.2. Titan in der Zahnmedizin	10
2.3. Werkstoffkundliche Eigenschaften von Titan	10
2.4. Entwicklung von Titanlegierungen	14
2.5. Verarbeitung von Titan und Titanlegierungen	18
2.5.1. Gusstechnologie	18
2.5.2. Funkenerosion und CAD/CAM–Technologie	20
2.6. Titankeramik	21
2.6.1. Keramische Werkstoffe	21
2.6.2. Titan-Keramik–Verbund	25
3 Zielstellung	29
4 Material und Methode	31
4.1. Prüfkörperherstellung	31
4.1.1. Metallische Werkstoffe	31
4.1.2. Keramische Werkstoffe	32
4.1.3. Herstellung der Prüfkörper	34
4.1.3.1. Konditionierung der Metalloberflächen	34
4.1.3.2. Auftragen der keramischen Massen	35
4.1.3.3. Vorbereitung der Prüfkörper für die Scherhaft- festigkeitsmessung	35
4.2. Prüfung der Scherhaftfestigkeit	37
4.3. Beurteilung der Bruchflächen	37
4.4. Rasterelektronenmikroskopie	39

4.4.1.	Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie	39
4.4.2.	Präparation der Probekörper	40
4.4.3.	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	41
4.5.	Statistische Auswertung der Messergebnisse	43
5	Ergebnisse	45
5.1.	Titan–Keramik–Verbund der Titanlegierung Girotan [®] L und Reintitan Girotan [®] R mit Creation Ti [®] unter Standardbedingungen	45
5.2.	Verbundhaftfestigkeit von Girotan [®] L mit anderen Titan-keramiken	47
5.3.	Verbundhaftfestigkeit von Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei geänderten Brenntemperaturen	48
5.4.	Verbundhaftfestigkeit von Girotan [®] L mit Creation Ti [®] nach Oberflächenmodifikationen	50
5.5.	Verbundhaftfestigkeit von Girotan [®] R mit Creation Ti [®] nach Oberflächenmodifikationen	58
6	Diskussion	62
6.1.	Einleitung	62
6.2.	Prüfverfahren	63
6.3.	Ergebnisse	64
6.4.	Fehleranalyse	76
7	Schlussfolgerungen	78
8	Literaturverzeichnis	80
9	Anhang	98

Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
CAD/CAM	Computer Aided Design/ Computer Aided Manufacturing
cp-Titan	commercially pure-Titan
DGZMK	Deutsche Gesellschaft für Zahn, Mund- und Kieferheilkunde
DIN	Deutsche Industrienorm
EDX	Energy–Dispersive analysis of X-ray
EM	Edelmetall
E-Modul	Elastizitätsmodul
EN	Europäische Normung
eV	Maßeinheit für Energie, Elektronenvolt
Gew. %	Gewichtsprozent
ISO	International Organization for Standardization
Mat/Met	Material/Methode
MPa	Megapascal
NEM	Nichtedelmetall
REM	Rasterelektronenmikroskopie
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient

1 Zusammenfassung

Neben dem Reintitan steht als keramisch zu verblendendes Restaurationsmittel die Titanlegierung Ti6Al7Nb zur Verfügung. Durch deutlich höhere mechanische Eigenschaften gegenüber dem Reintitan kann ein breiterer Indikationsbereich abgedeckt werden. Dennoch wird von vielen Autoren Reintitan als metallischer Werkstoff favorisiert.

In unserer Arbeit erfolgte erstmals eine ausführliche Untersuchung der Scherhafterfestigkeit keramisch verblendeter Ti6Al7Nb-Prüfkörper. Dabei stand die Analyse der Verbundhafterfestigkeit zwischen vier aktuellen Titankeramikmassen und der Titanlegierung im Vordergrund der Untersuchungen.

Durch Modifikationen der vom Hersteller vorgegebener Verarbeitungsparameter wurden die relevantesten Einflussfaktoren für den Titan–Keramik–Verbund sowie die Toleranzfähigkeit moderner Titankeramiken bestimmt.

Für die Untersuchungen standen die Ti6Al7Nb-Legierung Girotan[®]L sowie das unlegierte Titan (Grad 2) Girotan[®]R (beide Amann Girrbach GmbH, Deutschland) sowie die Keramikmassen Creation Ti[®] (WilliGeller Creation Ti[®], Schweiz), Triceram[®] (Esprident, Deutschland), Vita[®]-Titankeramik (Vita Zahnfabrik, Deutschland) und Tizian[®] (Schütz-Dental, Deutschland) zur Verfügung.

Es waren 26 Versuchsserien mit je 6 Prüfkörpern durchzuführen. Zunächst erfolgte die Anfertigung von Prüfkörpern der Titanlegierung Girotan[®]L mit den vier genannten Titankeramiken unter Beachtung der Herstellerangaben. Mit Hilfe der Verblendkeramik Creation Ti[®] wurden durch Modifikation der Brenntemperatur sowie der Oberflächenkonditionierung die wichtigsten Einflussgrößen auf die Verbundhafterfestigkeit zur Titanlegierung ermittelt.

Im Einzelnen waren dies verschiedenste Variationen der Bonderapplikation, die Nutzung eigener, durch die zahnärztliche Abteilung für Prothetik und Werkstoffkunde der Friedrich-Schiller-Universität Jena entwickelter Haftvermittler sowie Änderungen der Oberflächenbehandlung mit Strahlkorund.

Auch die Wirkung des primär für den Metall–Kunststoff–Verbund entwickelten Rocatecverfahrens (3M ESPE) konnte analysiert werden. Zur vergleichenden Analyse wurden diese Versuchsreihen durch Probekörper auf Basis des Reintitans Girotan[®]R erweitert.

Als Standard dienten Prüfserien der Titanlegierung Girotan®L und des Reintitans Girotan®R, bei denen die Keramikverblendung exakt nach Herstellerangaben erfolgte.

Die Messung der Scherhaftfestigkeit aller Verbundkörper erfolgte nach DIN EN ISO 10477 bei Druckbelastung. Der Bruchflächenverlauf nach makros- sowie raster-elektronenmikroskopischer Auswertung wurde in Anlehnung an die von Hilpert veröffentlichten vier Bruchtypen des Metall–Keramik–Verbundes bewertet (Hilpert 2006). Mit durchschnittlich 24,5 MPa entwickelte Creation Ti® auf der Titanlegierung Girotan®L unter Beachtung der Herstellerangaben die höchste Verbundhaftfestigkeit aller durchgeführten Prüfserien. Wir stellten signifikant höhere Scherhaftfestigkeitswerte gegenüber den keramisch verblendeten Reintitanplättchen, als auch den anderen genutzten Titankeramik fest.

Auffallend war aber in diesem Zusammenhang der beeindruckende mittlere Scherwert von 18,6 MPa der bonderlosen Titankeramik Tizian®. Alle untersuchten Titankeramiken imponierten überwiegend durch Adhäsionsbrüche zwischen Titan und aufgesinterter Keramik. Überraschend war der hohe Bruchanteil innerhalb der Vita®-Titankeramik.

Die Variation der vom Hersteller angegebenen Brenntemperatur verursachte bei der Titankeramik Creation Ti® einen erheblichen Abfall der Scherhaftfestigkeit.

Nach vielfältiger Modifikation der Oberflächenvorbereitung zeigte sich, dass gerade die ungestrahlte Titanoberfläche stets klinisch inakzeptable Verbundhaftfestigkeitswerte erreicht, gleichzeitig lagen nahezu vollständige Adhäsionsbrüche am Metall vor.

Auch die Reduzierung des vorgegebenen Strahldruckes war mit einer Scherhaftfestigkeitsabnahme vergesellschaftet. Des Weiteren führten bewusst abgeänderte Applikationen des Bonders zur Abnahme der Verbundfestigkeit. Ebenso zeigten die eigenen experimentellen Bonder auf Titanoxid- beziehungsweise Zirkonoxidbasis keine signifikante Verbesserung des Titan–Keramik–Verbundes.

Diese Ergebnisse auf Basis von Girotan®L bestätigten sich auch beim Reintitan Girotan®R. Nur durch Vorbehandlung mit Rocatecstrahlpartikeln erhöhte sich beim Reintitan im Gegensatz zur Titanlegierung die Verbundhaftfestigkeit zur Keramik signifikant. Trotzdem wurde die Verbundhaftfestigkeit zwischen Creation Ti® und Girotan®L bei Prüfserien keramisch verblendeten Reintitans nicht erreicht. Die Kombination dieser beiden Werkstoffe kann empfohlen werden.

Die bisher keramisch kaum verblendete Ti6Al7Nb-Legierung besitzt ein großes Potential für einen klinisch ästhetischen Einsatz. Werden jedoch Herstellervorgaben sowie die genaueste zahntechnische Verarbeitung missachtet, resultieren erhebliche Verringerungen der Scherhaftfestigkeit des sensiblen Titan-Keramik-Systems.

Die spezifische Abstimmung und Optimierung zwischen Legierung und Verblendkeramik sollte weiter vorangetrieben werden.

2 Einleitung

Unabhängige Prüfinstitute favorisieren als Werkstoff für Keramikverblendkronen aufbrennfähige Goldlegierungen (Stiftung Warentest 2005), auch besteht beim Patienten meist der Wunsch nach Gold. Demgegenüber wird aber durch die deutschen Krankenkassen nur ein Nichtedelmetall für solche prothetischen Arbeiten angeboten. Dadurch stellt sich heute die Frage, ob die angebotenen Nichtedelmetalle überhaupt schlechtere Eigenschaften aufweisen (Lindigkeit 2002b)?

Edelmetallfreie Legierungen besitzen aufgrund einer Vielzahl von materialspezifischen Eigenschaften Vorteile gegenüber Edelmetalllegierungen, so haben sich zum Beispiel edelmetallfreie Kobalt–Chrom–Legierungen vor allem wegen des hohen Elastizitätsmoduls seit Jahrzehnten als Werkstoffe für Modellgussprothesen durchgesetzt (Lindigkeit 2002b). Die geringe Wärmeleitfähigkeit und Möglichkeiten der grazileren Gerüstgestaltung stellen weitere positive Eigenschaften der edelmetallfreien Legierungen dar (Hohmann und Hielscher 2005).

Insbesondere seit Einführung von Titan in der Zahnmedizin in den 60er Jahren verlangt eine moderne und biologisch orientierte Werkstoffkunde eine Auseinandersetzung mit edelmetallfreien Werkstoffen (Wirz 1998).

Besonders Titan und seine Legierungen ermöglichen aufgrund hoher Festigkeitswerte, geringem Gewicht und hoher Korrosionsbeständigkeit einen multiindikativen Einsatz (Lindigkeit und Reise 2004) und stellen damit ernstzunehmende Konkurrenten für die Edelmetalllegierungen dar.

2.1. Historie und Allgemeines zum Werkstoff Titan

Titan ist ein silbrig weißes, metallisches Element und steht mit einem ungefährem Anteil von 0,6% an der Erdkruste an 9. Stelle der Häufigkeitsverteilung der in der Erdrinde vorkommenden Elemente (Zwicker 1974).

Da Titan in natura nur als Verbindung in Mineralien und Gesteinen vorkommt, stellen die Titanminerale Rutil (TiO_2) und Ilmenit (FeTiO_2) die wichtigsten Rohstoffe für die Titangewinnung dar (Hohmann und Hielscher 2005).

Für die Gewinnung von Titan und Titanverbindungen wird Rutil als reines Titandioxid bevorzugt, obwohl es im Vergleich zu Ilmenit ein geringeres Vorkommen aufweist (Wirz und Bischoff 1997). Lagerungsstätten befinden sich unter anderem in Südafrika, Kanada, Norwegen und Russland (Textor 2002).

Nach Pionierleistungen durch Hunter, von Arkell und de Boer gelang es erst dem Luxemburger Kroll 1939 ein nach ihm benanntes Verfahren zu entwickeln, mit dem der Grundstein für die Titangroßproduktion gelegt werden konnte (Hunter 1910, von Arkell und de Boer 1925, Kroll 1939).

Dabei werden zunächst Titanminerale chloriert. Das entstehende Titanchlorid wird anschließend mit flüssigem Magnesium reduziert. Endprodukt dieses Verfahrens stellt ein Titanschwamm dar, der mittels Reinigungsverfahren entsprechend der Deutschen Industrienorm 17850 zu vier Reinheitsgraden weiter verarbeitet werden kann. Die vier Reinheitsgrade sind der Tabelle 1 zu entnehmen (Wirz und Bischoff 1997).

Tab. 1: 4 Reinheitsgrade von Titan

	Fe	C	N	H	O
Grad 1	0,20	0,08	0,05	0.01	0,12
Grad 2	0,25	0,08	0,05	0.01	0,18
Grad 3	0,30	0,10	0,05	0.01	0,25
Grad 4	0,35	0,10	0,05	0.01	0,35

Eine Folge dieser unterschiedlichen Zusammensetzungen sind stark veränderte plastische Eigenschaften, die sich durch Störungen in der Gitterstruktur erklären lassen (Küpper und Spiekermann 1992).

Die unterschiedlichen Materialeigenschaften der vier Reinheitsgrade sind in Tabelle 2 aufgezeigt (Pröbster et al. 1991).

Tab. 2: Materialeigenschaften der vier reinen Titangrade

	Vickershärte (HV)	Bruchdehnung (%)	Zugfestigkeit (MPa)
Grad 1	120	45	350 000
Grad 2	150	35	470 000
Grad 3	170	25	560 000
Grad 4	200	25	640 000

2.2. Titan in der Zahnmedizin

Titan hielt neben der großtechnischen Verwendung im Flugzeugbau, der chemischen Industrie und der Raumfahrt auch Einzug in die Medizin (Lautenschlager und Monaghan 1993). Erste Knochenbruchschienungen mit Titanplatten wurden im Jahr 1940 durchgeführt (Bothe et al. 1940).

In den Folgejahren bewährte sich Titan in weiteren unterschiedlichsten Indikationsbereichen, so zum Beispiel in der Orthopädie sowie Herzchirurgie (Hasert 1999).

In die Zahnmedizin eingeführt wurde Titan 1968 zunächst in Form von Blattimplantaten (Linkow 1968), später sollten Schraubenimplantate folgen (Brånemark et al. 1969).

1977 wurde eine erste gusstechnische Herstellung von Zahnersatz aus Titan erfolgreich durchgeführt (Waterstrat et al. 1978). Weitere Entwicklungen führten zur Präsentation von kommerziell nutzbaren Titangussystemen im Jahr 1988 (Kitamura 1988).

Die bei implantologischen Versorgungen beobachtete hohe Biokompatibilität des Werkstoffes und die Entwicklung neuer dentaler Verarbeitungstechnologien führte zum Einsatz von Titan in weitere Bereichen der Zahnmedizin, wie der Endodontie, der Kieferorthopädie sowie als Material für individuell gefertigte Restaurationen (Küpper und Spiekermann 1992).

Unterstützt wurde die Nutzung dieses kostengünstigen Materials auch durch die stetig steigenden Kosten im Gesundheitswesen, wobei der seit Anfang der 70er Jahre ansteigende Goldpreis beispielhaft genannt werden kann (Andre et al. 1997).

Heute gibt es keine Einschränkungen mehr in der Indikation von Zahnersatz aus Titan (Hopp 1998, Wirz 1990). In bestimmten Indikationsbereichen hat die Titantechnologie die Edelmetalltechnik bereits überholt (Wirz 1994).

2.3. Werkstoffkundliche Eigenschaften von Titan

Titan ist im Periodensystem der Elemente in der 4. Nebengruppe unter der Ordnungszahl 22 zu finden, es besitzt eine mittlere Massezahl von 47,88 und zählt aufgrund seiner Dichte von nur $4,5 \text{ g/cm}^3$ zu den Leichtmetallen.

Mit einem Schmelzpunkt von 1677 °C und einem Siedepunkt von 3262 °C liegt Titan deutlich über den herkömmlich genutzten Metallwerkstoffen der Zahnmedizin (Holleman und Wiberg 1976).

Die Ordnungszahl 22 lässt erkennen, dass Titan die diagnostisch interessante Eigenschaft der Röntgentransparenz besitzt, da die Absorption von Röntgenstrahlen mit der vierten Potenz der Kernladungszahl ansteigt (Kappert 1994).

Die Durchlässigkeit von Titan ist so der Zahnhartsubstanz viel ähnlicher als bei anderen Legierungen, so dass sich im Bereich der Präparationsgrenze als auch unter Klebeflügeln von Adhäsivrestorationen kariöse Läsionen erkennen lassen (Geurtsen und Marx 1990).

Die materialspezifischen Eigenschaften von Titan sind mit gebräuchlichen Dentallegierungen vergleichbar: So liegt die Zugfestigkeit und die Vickershärte im Bereich von Co–Cr–Legierungen, die Bruchdehnung ist der von Ni–Cr–Legierungen vergleichbar, während der Elastizitätsmodul Werte erreicht, die wir bei Goldlegierungen finden.

Die physikalischen Eigenschaften von Titan und seinen Legierungen sind jedoch stark von Zusätzen anderer Elemente abhängig, wie Tabelle 2 bestätigt.

Zusammengefasst lassen sich die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von reinem Titan aus Tabelle 3 entnehmen (Pröbster et al. 1991).

Tab. 3: Physikalische Eigenschaften von reinem Titan

Ordnungszahl	22
Atomgewicht	47,88
Dichte (g/cm ³)	4,5
Schmelzpunkt (°C)	1677
Siedepunkt (°C)	3262
Härte nach Vickers	80 – 105
Zugfestigkeit (MPa)	450 (kaltverformt) 850 (Guss)
Bruchdehnung (%)	15 – 20
Wärmeausdehnungskoeffizient (1/K)	$9,6 \cdot 10^{-6}$

Andere Kennzeichen von Titan sind insbesondere seine günstigen kryogenen Eigenschaften, seine elektrische Supraleitfähigkeit, sein nichtmagnetischer

Charakter, sein „memory shape“, seine Neigung zur Wasserstoffanlagerung und die hohe Formgebungsfähigkeit (Meyer und Lüthy 1995).

Titan ist dimorph. Es tritt unterhalb von 882 °C als hexagonales alpha-Titan, oberhalb als kubisch raumzentriertes beta-Titan auf (Kappert 1994).

Alpha- und beta Formen zeigen unterschiedliche mechanische Eigenschaften. Durch gezielte Zugabe von alpha- oder beta-stabilisierenden Zusätzen können so mechanische Eigenschaften entsprechend dem Einsatzzweck des Werkstoffs gezielt verändert werden (Bergmann 1989, Brauner 1992).

Da die bei 882 °C statt findende Umwandlung der Kristallstruktur mit einer Volumenänderung sowie mit einer Änderung der Oberflächenstruktur kombiniert ist, werden zahntechnisch immer dann Schwierigkeiten auftreten, wenn bei Arbeitsprozessen Werkstücke über diese Temperatur erhitzt werden und danach wieder abkühlen (Weber et al. 1992).

Dieser Zusammenhang und der geringe Wärmeausdehnungskoeffizient von Titan muss bei Verblendungen mit keramischen Massen besonders beachtet werden; eine gesonderte Behandlung dieser Thematik erfolgt im Kapitel Titankeramik.

Titan ist ein chemisch außerordentlich reaktionsfreudiges Element. Daraus ergeben sich erwünschte und unerwünschte Eigenschaften (Pröbster et al. 1991).

Ungünstig stellt die sich beim Gussprozess bildende alpha-case dar. Durch die hohe Reaktionsfreudigkeit reagiert Titan beim Gussvorgang neben Sauerstoff auch mit der Einbettmasse sowie dem Gusstiegel und führt in Abhängigkeit von der Gießtemperatur, der Gussform, der Zusammensetzung der Einbettmasse und der Dicke der Gussteile zu einer spröden Aufhärtungszone mit gänzlich anderer Charakteristik (Grycz 1998). Es sind nicht nur die schlechten mechanischen Eigenschaften, die diese zirka 100 µm dicke Schicht unerwünscht machen, sondern auch eine möglicherweise herabgesetzte Fähigkeit zur Passivierung und damit eine Reduktion der Korrosionsbeständigkeit und der Biokompatibilität (Walter und Böning 1991). Da sich die alpha-case eventuellen Phasenübergängen nicht anpasst, ist eine ausreichende Verbundfestigkeit zwischen Metall und Keramik in Frage gestellt (Päßler et al. 1991, Reppel et al. 1992).

Zur weitgehenden Verhinderung der alpha-case dienen heutzutage spezielle Feineinbettmassen, Tiegel aus Kupfer oder Keramik und der Gussprozess unter dem Schutzgas Argon (Hegenbarth 1991, Pröbster et al. 1991, Walter und Böning 1991, Weber et al. 1992, Meier und Grau 1995).

Durch Verarbeitung von Titan mit CAD/CAM–Technologie sowie Funkenerosion werden diese Probleme hingegen umgangen (Eichner und Kappert 1987, Schlegel et al. 1991, Weber et al. 1992).

Die erwünschte und günstige Eigenschaft des reaktionsfreudigen Titans liegt in der Reaktion von elementarem Titan und Luftsauerstoff, da sich hierbei eine schützende und außerordentlich widerstandsfähige Titandioxidschicht bildet (Pröbster et al. 1991). Dieser auch als Passivierungsschicht bezeichnete Bereich bildet innerhalb der ersten 10 ms eine erste monoatomare Schicht. Nach 2 Stunden ist eine Schichtdicke von 17 Angström erreicht, die wiederum nach 40 Tagen eine Verdopplung erfährt (Brauner 1988). Diese Passivierungsschicht ist die Ursache der Korrosionsbeständigkeit des Titans, wobei aber bestimmte Bedingungen, wie mechanische Belastung unter Sauerstoffmangel, hohe Fluoridkonzentrationen oder ein niedriger pH–Wert eine erhöhte Abgabe von Titanionen bewirken können (Hösch und Strietzel 1994).

So stellten Wikidal und Mitarbeiter bei Untersuchungen von unverdünnten Applikationen hochkonzentrierter Fluoridgele mit niedrigem pH–Wert stark erhöhte Oberflächenrauigkeiten aufgrund von Korrosion fest. Unverdünnte Zahncremes hatten keine Oberflächenveränderungen zur Folge (Wikidal und Geis-Gerstorfer 1999).

Eine weitere herausragende Eigenschaft von Titan ist seine Biokompatibilität, die den umfassenden Einsatz in der Medizin ermöglicht. Die Gründe für die ausgezeichnete Biokompatibilität liegen zum einen in der oben beschriebenen Passivierungsschicht, die sich aber nur bildet, wenn freier Sauerstoff in der umgebenden Gasatmosphäre zur Verfügung steht. Zum anderen bildet Titan aber auch in Körperflüssigkeiten keine beweglichen Titanionen, da es zur Reduktion von umgebendem Wasser und sofortigen Bildung stabilen Titanhydroxids (Ti(OH)_4) kommt.

Dieses ist ein neutrales Molekül, kann nicht gegen Wasserstoffionen ausgetauscht werden, sich nicht an Proteine binden und somit nicht in den Körper penetrieren. Titan ist aus diesem Grund biochemisch inert und kann nicht toxisch sein (Kappert 1994).

Der Vollständigkeit wegen soll hierbei aber angemerkt werden, dass in hochsensitiven immunologischen In Vitro-Tests in einigen Fällen eine Sensibilisierung gegenüber Titan festgestellt wurde, deren klinische Bedeutung aber sehr umstritten bleibt (Kohal und Klaus 2003, Valentine-Thon und Schiwara 2003).

Die bisher klinisch stets beobachtete Antiallergenität und Atoxizität lassen dagegen den Einsatz von Titan in der Mundhöhle unbedenklich erscheinen (Moormann 1994).

Im Patientenalltag wirkt sich die geringe Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffs Titan, die im Vergleich zu Edelmetalllegierungen nur ein Zehntel beträgt, vorteilhaft aus - weniger Pulpairritationen durch thermische Noxen resultieren (Küpper 1989).

Die Ver- und Bearbeitung von Titan scheint hingegen schwieriger zu sein als bei herkömmlichen Legierungen (Geurtsen und Marx 1990).

Gerade durch die geringe Wärmeleitfähigkeit kommt es neben einer starken Hitzeentwicklung zur verminderten Wärmeabfuhr (Kantzow 1997). Dies kann zu Verschmierungen der Titanoberfläche führen.

Titan muss deshalb mit geringer Drehzahl, adäquater Kühlung und geringem Anpressdruck bearbeitet werden (Stoll et al. 1991). Zudem erfordert die hohe Zähigkeit des Metalls die Ausarbeitung mit grob verzahnten Hartmetallfräsern (Andre et al. 1997).

Durch eine anschließende Politur mit Polierpasten oder gängigen Poliergummis lässt sich die Oberflächenrauigkeit auf unter $1\mu\text{m}$ reduzieren und ein Hochglanz erzielen (Geurtsen und Marx 1990). Es wird empfohlen, frisch poliertes Titan mindestens 10 Minuten nicht mit Wasser in Berührung zu bringen, um einen dauerhaften Spiegelglanz zu gewährleisten (Küpper 1989).

2.4. Entwicklung von Titanlegierungen

In der Bundesrepublik Deutschland sind weit über 1000 Dentallegierungen im Handel (BZÄK und KZÄV 2007/08).

Neben einer Einteilung von Dentallegierungen aufgrund ihrer Verwendung existiert auch eine Einordnung nach werkstoffkundlichen Gesichtspunkten (Strietzel 1998). Hier werden die Legierungen in zwei Hauptgruppen unterschieden, die Edelmetall- und die Nichtedelmetall-Legierungen. In die Gruppe der EM-Legierungen fallen die hochgoldhaltigen und goldreduzierten Goldlegierungen, die Quecksilberlegierungen, die Palladium- und die Silberlegierungen. Nichtedelmetall-Legierungen werden aufgrund ihrer Basis in Kobalt-, Nickel-, Eisen- und Titanlegierungen unterschieden (Hohmann und Hielscher 2005).

Die Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften sind in nationalen und internationalen Normen zusammengefasst (DIN EN 29333 1992, DIN EN ISO 1562 1995,

DIN EN ISO 8891 1995, DIN 13912 1996). Neben der Härte sind dies vor allem die Bruchdehnung, Zugfestigkeit, Dehngrenze sowie der Elastizitätsmodul (Strietzel 1998). Hier liegen Unterschiede zwischen Reintitan und Titanlegierungen vor – Titanlegierungen weisen gegenüber Reintitan verbesserte mechanische Eigenschaften auf (Stoll et al. 1991, Wirz und Bischof 1997). Die Zugfestigkeit lässt sich von 280 MPa bei Reintitan auf bis zu 1600 MPa bei Titanlegierungen mit einem Mindestanteil an Titan von 75% erhöhen (Meyer und Lüthy 1995). Härte und Zugfestigkeit lassen sich zwar auch beim Reintitan mit einem erhöhten Prozentsatz an Sauerstoff und Stickstoff erhöhen, doch die Zugfestigkeit kann Werte von 650 MPa nicht überschreiten. Dies reicht für eine breite Anwendung in der Zahnmedizin insbesondere für weitspannige Brücken im Seitenzahnbereich oder für abnehmbare Prothesen nicht (Brauner 1992, Hamanaka 2001). Auch ist bei Erhöhung des Sauerstoffanteils eine Abnahme von Dehnung und Schlagzähigkeit zu verzeichnen (Brauner 1992).

Ein weiterer Nachteil von Reintitan stellt die geringe Verschleißfestigkeit der in wässrigen Lösungen gebildeten Passivierungsschicht dar, da diese beim Auftreten von Scherkräften zerstört wird. Durch Oberflächenmodifikationen, wie Hartstoffbeschichtung, wo neben der Ionenimplantation besonders Titanlegierungen genutzt werden, lässt sich die Verschleißfestigkeit verbessern (Hopp et al. 1995). Der Einbau zusätzlicher Elemente bei Titanlegierungen verstärkt die Bindungskraft; der Abnutzungswiderstand ist höher und auch die Politur ist im Vergleich zu Reintitan besser (Hamanaka 2001).

So wurde eine hohe elastische Verformbarkeit an Klammerelementen bei gleichzeitig ausreichendem Verformungswiderstand bei einer Ti6Al7Nb-Legierung nachgewiesen. Einerseits war die bleibende Deformation im Vergleich zu Reintitan und einer Kobalt–Chrom–Legierung geringer und andererseits erreichte die Dauerbiegefestigkeit deutlich höhere Werte (Schaardt 1997b). Bestätigt werden konnte die hohe elastische Verformbarkeit von Ti6Al7Nb durch andere Studien (Lenz und Lenz 2002).

Die gusstechnische Verarbeitung von Titanlegierungen, insbesondere Ti6Al4V und Ti6Al7Nb, mit konventionellen, für Reintitan verwendeten Technologien brachte nur unbefriedigende Ergebnisse. So ist es zu erklären, dass in der Vergangenheit ausschließlich Gussobjekte aus Reintitan mit entsprechend niedrigen mechanischen Eigenschaften zum Einsatz kamen (Päßler 1995).

Durch Weiterentwicklung von Titangießanlagen wie dem TiCast oder SymbioCast der Firma Girrbach wurde inzwischen der bekannte Qualitätsstandard von Reintitan und anderer Nichtedelmetall-Legierungen erreicht (Wolf et al. 2002).

Als nachteilig kann bei Titanlegierungen immer noch die mangelnde klinische Erfahrung angemerkt werden (Lindigkeit et al. 2004).

Auch die Deutsche Gesellschaft für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde (DGZMK) nennt in ihren Empfehlungen zur Legierungsauswahl neben hochgoldhaltigen Legierungen und Co-Cr-Legierungen nur Titan als Reinmetall (DGZMK 1999).

Die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften von alpha- und beta-Formen bei Titan macht man sich bei der Herstellung von Titanlegierungen zu nutze. Durch gezielte Zugabe von alpha- oder beta-stabilisierenden Elementen lassen sich hexagonale, kubisch raumzentrierte oder mehrphasige Legierungen mit bestimmten mechanischen Eigenschaften herstellen (Brauner 1992).

Hexagonale alpha-Legierungen werden durch Legierungszusätze von Aluminium, Zinn oder Sauerstoff begünstigt, sie sind nur mäßig verformbar und zeigen eine geringe Festigkeit und plastische Verformbarkeit. Vorteilhaft sind das Korrosions- und Oxidationsverhalten (Lenz und Lenz 2002).

Beta-Titanlegierungen weisen einerseits eine gute Kaltverformbarkeit und Festigkeit auf, andererseits zeichnen sie sich durch eine hohe Dichte, schlechtes Oxidationsverhalten und geringe Warmfestigkeit aus. Vanadium, Eisen und Chrom dienen als Stabilisatoren dieser schlecht schweißbaren kubisch-raumzentrierten Legierungen (Brauner 1992, Lenz und Lenz 2002).

Zweiphasige alpha und beta-Legierungen stellen einen Kompromiss zwischen den alpha- und beta-Legierungen dar, sie zeigen zwar nicht die große Festigkeit wie bei reinen beta-Legierungen, besitzen aber durch ihre geringe Dichte ein besonders günstiges Verhältnis von Festigkeit zu Dichte. Die bedeutendste Eigenschaft dieser Legierungen besteht darin, dass die mechanischen Eigenschaften gezielt für den beabsichtigten Zweck durch Umformung oder Wärmebehandlung im Zweiphasengebiet einstellbar sind (Brauner 1992, Lenz und Lenz 2002).

Die in der Zahnmedizin gebräuchlichsten Titanlegierungen sind Ti6Al4V, Ti6Al7Nb und Ti5Al2,5Fe. Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzung dieser Legierungen (Wirz und Bischof 1997).

Tab.4: Zusammensetzung der gebräuchlichsten Titanlegierungen

Ti6Al4V	Ti6Al7Nb	Ti5Al2,5Fe
3.5-4.5% Vanadium	5.5-6.5% Aluminium	4.5-5.5% Aluminium
5.5-6.6% Aluminium	6.5-7.5% Niob	2.0-3.0% Eisen
max. 0.05% Stickstoff	max. 0.5% Tantal	max. 0.2% Sauerstoff
max. 0.08% Kohlenstoff	max. 0.25% Eisen	max. 0.08% Kohlenstoff
max. 0.012% Wasserstoff	max. 0.2% Sauerstoff	max. 0.05% Stickstoff
max. 0.13% Sauerstoff	max. 0.08% Kohlenstoff	max. 0.013% Wasserstoff
max. 0.25% Eisen	max. 0.05% Stickstoff	Rest Titan
Rest Titan	max. 0.09% Wasserstoff	
	Rest Titan	

Ti5Al2,5Fe besitzt eine hohe Biokompatibilität, weist aber derzeit noch kein befriedigendes Ausfließverhalten beim Guss auf (Wolf et al. 2002).

Die häufigste alpha-beta-Titanlegierung stellt die am Anfang der 50er Jahre in den USA entwickelte Ti6Al4V dar (Lenz und Lenz 2002). Durch gute mechanische Eigenschaften hat sich diese Legierung in der Implantologie bewährt, obwohl eine eventuelle Zytotoxizität des Reinmetalls Vanadium diskutiert wird. Vanadium zeigte im Immersionstest in Milchsäure bei 37°C über zehn Tage eine fast 100 fach höhere Löslichkeit als Titan (Hamanaka 1998, Strietzel 1998, Lenz und Lenz 2002).

Um diese Diskussion zu umgehen, wird Vanadium in letzter Zeit zunehmend durch das ebenfalls in der Gruppe 5a des Periodensystems vorliegende Niob ersetzt. Niob besitzt eine höhere Biokompatibilität als Vanadium (Wolf et al. 2002).

Die als vorteilig genannte Korrosionsstabilität des Monometalls Titan gegenüber einer Titanlegierung (Lindigkeit et al. 2004) wurde durch verschiedene Korrosionstests entkräftet.

So konnte mit Hilfe von Langzeitimmersionstests in einprozentiger Milchsäurelösung bei 37 °C dieselbe Korrosionsstabilität einer Ti6Al7Nb-Legierung wie bei Reintitan festgestellt werden (Kobayashi et al. 1998, Hamanaka 2001).

Der Ti6Al4V-Legierung ebenbürtige und dem Reintitan überlegene mechanische Eigenschaften sowie die geringe Zytotoxizität und hohe Korrosionsbeständigkeit verhelfen der Ti6Al7Nb-Legierung zu einem viel versprechendem Metall (Wolf et al. 2002).

Ti6Al7Nb deckt heute einen breiten Indikationsbereich ab. So wird dieser Werkstoff beispielsweise als ProtasulTM-100 erfolgreich in der Endoprothetik als Osteosyntheseimplantat eingesetzt (Ferber 1999).

In der Zahnmedizin wird die genormte Legierung (DIN ISO5832-11 2000-2005) in der Implantologie, Implantatprothetik und bei der Herstellung mechanisch hoch beanspruchter klammerverankerten Prothesengerüste empfohlen (Lenz und Lenz 2002, Lehmann 2003).

2.5. Verarbeitung von Titan und Titanlegierungen

Bedingt durch den hohen Schmelzpunkt, Formfüllungsproblemen und der hohen Reaktivität des Titans wurden in der Zahnmedizin zunächst nur konfektionierte, kaltverformte Werkstücke aus Titan, wie Implantate verwendet (Wirz 1994, Geis-Gerstorfer 2003).

Heute kann das in der Zahnheilkunde eingesetzte Titan sowohl mit Hilfe der Gusstechnologie als auch der Funkenerosion und CAD/CAM-Technologie zur Herstellung von Therapiemitteln genutzt werden (Weber et al. 1992, Geis-Gerstorfer 2003).

2.5.1. Gusstechnologie

Vorteile dieser Technologie sind die beliebige Gestaltung des Gussobjektes – eine übliche Kronen- und Brückentechnik, die Anfertigung von Suprakonstruktionen und Modellgussplatten ist mit der herkömmlichen Wachsaustreibetechnik möglich (Kappert 1994).

Für ein einfaches und erfolgreiches Gießen von Titan müssen drei große Hindernisse überwunden werden: der hohe Schmelzpunkt von 1700 °C, die geringe Dichte und die starke Reaktionsfähigkeit des Titans (Fritzemeier und Steffens 1992, Meyer und Lüthy 1995).

Moderne Titangussmaschinen sollen in der Lage sein, dem Titanrohling in kurzer Zeit die zum Verflüssigen benötigte Energie ohne chemische Veränderung des Titans zuzuführen (Wirz und Bischof 1997).

Die geringe Wärmeleitfähigkeit des Titans und die daraus resultierende schnelle Erkalting der Schmelze verlangt zudem eine rasche Gusstechnologie (Fritzemeier und Steffens 1992).

So stehen heute für das eigentliche Schmelzverfahren 2 Techniken zur Verfügung: der elektrische Lichtbogen und die Induktion (Meyer und Lüthy 1995). Der Guss erfolgt nach dem Vakuumdruck- oder Schleudergussverfahren. Die geringe Dichte von Titan behindert die Füllung der Hohlform, hohe Beschleunigungen des flüssigen Titans beim Schleuderguss sind daher notwendig (Pröbster et al. 1991).

Herkömmliche Dentalguss Schleudern können aber nicht verwendet werden, da durch das geringe spezifische Gewicht das Metall beim üblichen Beschleunigen nicht ausfließen würde (Fritzemeier und Steffens 1992).

So kam es zur Entwicklung spezieller Schleudergussanlagen. Als Beispiele sollen der Titaniumer (Ohara) oder die Ticast Super R (Girrbach) genannt werden. Am besten bewährt haben sich aber in der Titantechnologie die Vakuumdruckgussanlagen, wie der Castmatic der Firma Dentaforum (Päßler 1998, Schaardt 1997a).

Die insbesondere bei hohen Temperaturen auftretende hohe Reaktivität von Titan und Ausbildung der bereits beschriebenen alpha-case verlangt besondere Beachtung. Die hohe Sauerstoffaffinität von Titan erfordert beim Gießen oder Aufschmelzen eine inerte Gasatmosphäre oder muss unter Vakuum stattfinden (Thull 1991). Durch Luftabschluss, Argonschutzgas und Nutzung von Kupfertiegeln wurde die Reaktivität des Titans beherrschbar (Hopp 1997).

Ein hoher Stellenwert ist zudem der Entwicklung neuer Einbettmassen beizumessen. Besonders die auf Aluminiumoxid/Magnesiumoxid- oder Magnesiumoxid/Zirkonoxid-Basis haben sich etabliert. Sie bilden Oxide sehr hoher Bindungsenthalpien. Der Vorteil dieser Massen liegt in ihrer Reaktionsarmut mit der einschießenden Titanschmelze. So kann die alpha-case auf eine dünne Zone von zirka 30 µm reduziert werden und lässt sich leicht mechanisch durch Abstrahlen oder chemisch unterstützend abtragen (Hopp 1997, Schaardt 1997b, Geis-Gerstorfer 2003).

Heute lassen sich Werkstücke aus Titan herstellen, die in ihrer Präzision und Gefügestruktur denjenigen aus hochgoldhaltigen Edelmetalllegierungen kaum nachstehen (Wirz 1994, Lenz 1999).

Die Gießbarkeit von Titanlegierungen wird aufgrund der höheren Viskosität ihrer Schmelze gegenüber Titan als schlechter eingeschätzt (Lenz und Lenz 2002).

Doch mit modernen Lichtbogen-Titan-Gießanlagen und reaktionsträgen Einbettmassen auf Magnesiumoxid/Zirkonoxid-Basis können auch Titanlegierungen

wie Ti6Al4V und Ti6Al7Nb zu präzisen, detailgenauen Restaurationsmitteln gegossen werden, was durch den Ausfließtest nach Meyer belegt ist (Wolf et al. 2002).

2.5.2. Funkenerosion und CAD/CAM–Technologie

Neben den überwiegend individuell hergestellten zahnärztlichen Restaurationen besteht auch die Möglichkeit, CAD/CAM–Technologien oder Funkenerosion zur Therapiemittelherstellung zu nutzen (Pröbster et al. 1991).

Vorteile beider Technologien sind neben rationellen Gründen, die nicht weiter erörtert werden sollen, die Vermeidung von Gussproblemen. Jede Titansorte der gewünschten Reinheit mit den entsprechenden physikalischen Eigenschaften kann verarbeitet werden (Weber et al. 1992, Meyer und Lüthy 1995).

Zum Beispiel kann die schlecht ausfließende Titanlegierung Ti5Al2,5Fe Verwendung finden (Geis-Gerstorfer 2003).

Das vorliegende Metallgefüge bleibt unverändert, die Ausbildung der alpha-case spielt keine Rolle (Eichner und Kappert 1987, Schlegel et al. 1991, Weber et al. 1992, Kappert 1994). Die Qualität gefräster Arbeiten ist daher in der Regel höher als bei gegossenen (Benanni et al. 2001).

Das Prinzip des Funkenerosionsverfahrens besteht darin, in einem günstigen flüssigen Milieu eine fortdauernde Reihe elektrischer Funken zwischen einer Elektrode aus einer spezifischen Form und dem zu bearbeitendem Werkstück zu bilden. Die Funken tragen Material ab und ermöglichen so eine spanlose Bearbeitung ohne Beschränkungen wie bei rotierenden oder linearen Schneidinstrumenten (Meyer und Lüthy 1995).

Dabei kommt es aber – ähnlich wie bei der alpha-case zur oberflächlichen Reaktion, eine etwa 25 µm breite Aufhärtungszone wird ausgebildet (Walter und Böning 1991).

Die Anwendung der CAD/CAM–Technologie hingegen ist limitiert auf Einzelkronen und einspannige Brücken (Bauer und Brauner 2003).

Bei den CAD/CAM–Verfahren lassen sich drei verschiedene Bereiche voneinander unterscheiden (Weber et al. 1992):

- * Der erste Bereich umfasst die mechanische oder optische Abtastung bzw. Datenakquisition der Präparation direkt am Patienten oder über den Umweg eines hergestellten Modells.

- * Dem zweiten Bereich wird die Datenbe-/verarbeitung zugeordnet.

* Der dritte Bereich umfasst die Herstellung der Restauration entsprechend zahnärztlichen Bedürfnissen.

2.6. Titankeramik

2.6.1. Keramische Werkstoffe

Soll ein metallischer Werkstoff in der zahnärztlichen Praxis universell einsetzbar und konkurrenzfähig sein, ist eine zuverlässige keramische Verblendung notwendig (Walter und Böning 1991).

Durch die hohe Affinität von Titan zu Sauerstoff und die sich bildende dünne Oxidschicht erscheint die Titanoberfläche gräulich und mit vermindertem Glanz (Kappert 1994).

Durch diese ungünstige Farbe scheidet Titan als Therapiemittel im sichtbaren Bereich aus (Wirz 1990). Mit Hilfe keramischer Verblendtechniken kann aber eine nahezu perfekte Imitation der natürlichen Zähne gelingen (Marxkors und Meiners 1978). Neben dieser „Esthetic Dentistry“ dominiert heute als weiteres Schlagwort die „Biokompatible Zahnmedizin“ (Wirz 1998). Durch das stetig wachsende Allergiepotezial in der Bevölkerung wird die Biokompatibilität verwendeter Materialien immer wichtiger (Wirz 1994).

Als weiteren Grund für eine keramische Verblendung ist die von der Oberflächengüte abhängige Plaqueakkumulation zu nennen. Titan kann aufgrund seiner Weichheit bei mechanischer Beanspruchung und durch seine chemische Anfälligkeit im sauren Milieu gegenüber Fluoriden aufgeraut werden, was möglicherweise zu einer verstärkten Plaquebelagbildung führen kann (Weber et al. 1992, Geis-Gerstorfer 2003). Einige Autoren beschrieben in diesem Zusammenhang Problemzonen an dem in die Mundhöhle ragenden Implantatthals (Krekeler et al. 1984, Krämer et al. 1989, Krekeler et al. 1990).

Dagegen zeichnen sich keramische Oberflächen durch chemische Inaktivität und Härte sowie eine geringe Plaqueanheftung aus (Brauner 1991).

Die keramische Verblendung von Titangerüsten ist allerdings mit Besonderheiten verbunden (Franz 1982, Sommer et al. 1991, Tesch et al. 1993, Kvam et al. 1995, Tinschert et al. 1995).

So ist der im Vergleich zu Edelmetall- und Nichtedelmetalllegierungen niedrige Wärmeausdehnungskoeffizient von Titan zu nennen.

Er beträgt für Titan zirka $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und für die Titanlegierung Ti6Al7Nb $10,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Edelmetall- und Nichtedelmetalllegierungen weisen hingegen einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $13,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf.

Der WAK einer Aufbrennkeramik muss aber dem des Gerüstmetalls angepasst werden beziehungsweise ist er geringfügig kleiner zu wählen, um eine Druckspannung des Keramiküberzuges zu erzeugen (Eichner 1979, Schwickerath 1983).

Eine weitere Besonderheit der keramischen Verblendung von Titan stellt die mit einer Volumenzunahme von bis zu 0,3% einhergehende Phasenumwandlung bei $882,5 \text{ °C}$ dar. Durch die Umwandlung der Kristallstruktur von der hexagonalen alpha- in die kubisch-raumzentrierte beta-Phase ist ein spannungsfreies Aufbrennen keramischer Massen nicht möglich. Konventionelle Keramikmassen haben aber eine Sintertemperatur von 950 °C , sind auf einen weitaus höheren WAK-Wert eingestellt und eignen sich so nicht für die Keramikverblendung von Titan (Wang et al. 1999). Es würden großflächige Abplatzungen der keramischen Schichten auftreten.

Auch die beim Guss entstehende alpha-case stellt eine ausreichende Verbundhaftfestigkeit von Metall und Keramik in Frage (Päßler et al. 1991, Reppel et al. 1992, Tesch et al. 1993, Wirz 1994, Tinschert et al. 1995, Esquivel et al. 1996, Nergiz et al. 1999, Yilmaz et al. 1999, Kononen und Kivilathi 2001).

Resultierend aus diesen Besonderheiten mussten auf das Titan abgestimmte Keramikmassen entwickelt werden. So waren eine Absenkung der Sintertemperatur um zirka 150 °C sowie ein um 30% geringerer WAK notwendig (Janda 1992). Festzuhalten ist hierbei, dass nur Dentalkeramiken mit einem WAK kleiner als $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für die Titanverblendung geeignet sind (Low et al. 2001).

Zusätzlich benötigen keramische Massen für Titan reduzierende Eigenschaften, um der allgemein hohen Affinität des Titans entgegenzuwirken (Marx 1992).

Gerade beim Brennvorgang entstehen durch die Reaktion mit Sauerstoff thermodynamisch stabile Oxidschichten, die entscheidend für die Haftfestigkeitsverluste des Titan-Keramik-Verbundes sind (Adachi et al. 1990, Kappert 1994, Kononen und Kivilathi 2001). Wesentlich ist die exponentielle Zunahme der Oxidationsrate von Titan mit steigenden Temperaturen (Hautaniemi et al. 1992, Wang und Fung 1997, Wang et al. 1999). Die Keramik fungiert hierbei als Sauerstofflieferant. Nach Abschluss des keramischen Brennvorganges unterliegen diese Schichten einer weiteren zunehmenden Sauerstoffaufnahme, die dann zum

Versagen des Titan–Keramik–Verbundes führt (Moormann 1991). Wehnert et al. konnte mit Hilfe molekular erstellter Grafiken zeigen, dass diese Oxidschichten im kristallographischen Aufbau erheblich gestörte Gitter aufweisen (Wehnert et al. 1998). Die durch Porositäten und interne Spannungen charakterisierte Zone führt zu einer nicht ausreichenden Haftung zum Titan und wird so als schwächste und anfälligste Stelle im Titan–Keramik-Verbundsystem angenommen (Adachi et al. 1990, Kimura et al. 1990a, Wang et al. 1997, Wang und Fung 1997, Wehnert et al. 1998, Wang et al. 1999).

Für das Verständnis der Entwicklungen von Titankeramikmassen sind einige Bemerkungen zum allgemeinen Aufbau und zur Zusammensetzung dentaler Keramiken zweckmäßig.

Der Name Keramik ist von dem griechischen Wort „keramos“ (Töpfererde, Tongefäß) abgeleitet und bezeichnet sowohl Erzeugnisse aus gebrannten ton- bzw. kaolin-haltigen Massen als auch die Technik ihrer Herstellung (Hohmann und Hielscher 2005).

Die zu den Feinkeramiken gehörende Dentalkeramik besteht im Wesentlichen aus drei Hauptbestandteilen (Claus 1981, Reuling und Siebert 1987, Schmitz 1987):

- * 70-80% Feldspat
- * 10-20% Quarz
- * 0-10% Kaolin

Feldspat ist ein Mischkristallsystem, dass in der Regel aus Kalifeldspat ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), Natronfeldspat ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) und Kalkfeldspat ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) besteht. Es dient durch sein niedriges Schmelzintervall von 1250-1300 °C als Flussmittel (Erniedrigung der Erweichungstemperatur) und ist für den glasähnlichen Charakter und die Transparenz der Dentalkeramik verantwortlich. Kalifeldspat hat für die dentalkeramischen Massen die größte Bedeutung, er hat die geringste Erweichungstemperatur und zerfällt bei 1170 °C in Leuzit und Schmelze. Auch ist Kalifeldspat hinsichtlich hoher Transparenz anderen Feldspaten überlegen. Leuzitkristalle sind für die gute Standfestigkeit der Keramikmasse verantwortlich – sie zerfallen erst bei einer Temperatur von 1530 °C. Zudem ist der Anteil des kristallinen Leuzits für Höhe des Wärmeausdehnungskoeffizienten verantwortlich: mit zunehmenden Anteil des kristallinen Anteils wird er größer, bei Erhöhung der Glasphase indes kleiner (Breustedt und Lenz 1978, Claus 1980, Claus 1981, Claus 1990, Reuling und Siebert 1987).

Quarz, das kristalline Siliziumdioxid, dient bei keramischen Massen als Füllstoff, der die beim Sinterprozess auftretende Brennschwindung etwas kompensieren soll. Zudem steigert Quarz die Transparenz und ebenso wie Kaolin die Festigkeit der Keramik (Reuling und Siebert 1987, Schmitz 1987, Hohmann und Hielscher 2005).

Um Farbgebung, Trübung, Schmelzpunkt und Viskosität zu beeinflussen, werden verschiedene Oxide zugesetzt. So dienen Titan- oder Aluminiumoxide der Steigerung der Bruchfestigkeit, Zinn- oder Kobaltverbindungen der Haftfestigkeit und Flussmittel wie Borate der Temperatursteuerung (Breustedt und Lenz 1978).

Der grundsätzliche Aufbau der Dentalkeramikmassen bleibt auch in der Titan-technologie erhalten, jedoch waren Modifikationen notwendig, um einen Verbund zwischen beiden Werkstoffgruppen zu erreichen.

Über eine Vergrößerung des Glasanteils bei Ersatz des Leuzits durch das Aluminiumsilikat Mullit wurde eine Anpassung des WAK der keramischen Massen an den des Titans erreicht (Baumann 1992, Marx et al. 1992). Auch durch einen Ersatz von Siliziumdioxid der Glasphase durch Netzwerkbildner mit kleinerem WAK (z.B. Boroxide) konnte der WAK der keramischen Massen erniedrigt werden (Tinschert et al. 1995).

Zudem wurde durch Erhöhung des Natriumoxidgehaltes eine um 150-200 °C niedrigere Sintertemperatur möglich. Diese eingebauten metallischen Ionen unterbrechen und polarisieren dabei die kovalente Glasmatrix.

Diese verminderte Sintertemperatur führt gleichzeitig zu einer Verringerung der verbundschwächenden Oxidschicht (Baumann 1992, Marx et al. 1992, Weber et al. 1992, Yilmaz et al. 1999).

Um die Festigkeit des Titan–Keramik–Systems zu verbessern, wurden bereits seit 1992 spezielle Bondersysteme entwickelt, die auf der Titanoberfläche vorhandene Oxide auflösen bzw. umschließen und durch ihre glasartige Beschaffenheit eine Versiegelung gegen weitere Oxidation bewirken (Weber et al. 1992, Rinke und Hüls 1998). Die verbundverbessernde Eigenschaft dieser Bondermassen konnte durch Studien bestätigt werden (Atsü und Berksun 2000). Dabei sei erwähnt, dass sich diese Veränderungen der Zusammensetzung von titankeramischen Massen weder auf ihre Hydrolysebeständigkeit noch Biegefestigkeit auswirken (Baumann 1992, Marx et al. 1992, Sommer et al. 1991).

2.6.2. Titan–Keramik-Verbund

Da bei metall–keramischen Restaurationen die physiologischen Belastungen im Wesentlichen durch das Metallgerüst aufgefangen werden, hängt die Festigkeit eines metall–keramischen Therapiemittels hauptsächlich von der Qualität des Verbundes der beiden Werkstoffe ab (Kappert 2003).

Grundsätzlich geht man beim Titan–Keramik-Verbund davon aus, dass die Haftmechanismen mit denen des Edelmetall-Keramik–Verbundes übereinstimmen (Hahn 1998). Da die eigentlichen Haftmechanismen zwischen dem Metall und den keramischen Massen noch nicht vollständig geklärt sind, werden drei theoretisch mögliche Haftmechanismen diskutiert, die alle drei zur Gesamtbindung beitragen (Eichner 1997):

1. Mechanische Bindung:

Voraussetzung für eine mechanische Retention ist eine Oberflächenrauigkeit des zu verblendenden Metallgerüsts. Dies ist mit Hilfe grober Schleifinstrumente sowie mittels Sandstrahlen möglich (Henning 1976, Claus 1985, Wirz et al. 1987). In das oberflächenvergrößerte und raue Metallgerüst kann die keramische Masse eindringen.

Beim Brennvorgang schrumpft die keramische Masse und könnte Kompressionskräfte aufbauen (Freesmeyer und Lindemann 1982, Eichner und Kappert 1987).

2. Adhäsion:

Hierbei stehen die durch Dipolbildung zustande kommenden und nur über kurze Distanzen wirksamen Van der Waal'schen Kräfte im Vordergrund (Ehrlich 1941).

3. Chemische Bindung

Für diesen auch als primäre Bindung bezeichneten Haftmechanismus sind Haftoxide ausschlaggebend. Haftoxide entstehen während des Erhitzens des Metallgerüsts beim Oxidbrand. Unedle, den jeweiligen Legierungen zugesetzte Metalle diffundieren entlang der Korngrenzen an die Metalloberfläche. Dort kommt es zur Reaktion. Sauerstoff nimmt freie Elektronen des Metallgitters auf, wird zum negativen Sauerstoffion und verbindet sich über eine Ionenbeziehung mit dem auf der Oberfläche liegenden positiven unedlen Metallionen (Claus 1985).

Zwischen Sauerstoff- und Siliziumionen der keramischen Masse kann es dann zur Ionenbindung kommen. Unedle oxidbildende Metalle sind zum Beispiel Eisen, Zink, Zinn oder Indium (Kollmannsberger und Eichner 1988).

Eine zu dicke Haftoxidschicht kann aber, wie schon angesprochen, zum Versagen des Metall–Keramik-Verbundes führen (Freesmeyer und Lindemann 1982).

Trotz der allgemeinen Akzeptanz der geschilderten Haftmechanismen werden durch fehlende Kenntnisse der wirklichen Verbundkräfte diese Mechanismen beim Titan–Keramik–Verbund sehr unterschiedlich diskutiert.

So erwarten Autoren aufgrund der Ähnlichkeit des mikrochemischen Aufbaus der Keramik mit silikatischen Anteilen und den ebenfalls silikatischen Strukturen der Titanoberfläche eine besondere Verbundhaftfestigkeit zwischen beiden Materialien (Brauner 1992).

Andere Autoren hingegen gehen von einer durch mechanische Retention hervorgerufenen Bindung zwischen Metall und Keramik aus (Walter und Böning 1991).

Adachi bezweifelt aufgrund eigener Untersuchungen die Oxidhaftung zwischen Titan und Keramik (Adachi et al. 1990).

Kimura et al. unterstützen die Aussagen von Adachi. Auch sie führten an Titan Oxidbrände bei unterschiedlicher Temperatur durch, verblendeten die Gerüste mit keramischen Massen und stellten verminderte Scherfestigkeitswerte bei erhöhter Oxidbrandtemperatur fest (Kimura et al. 1990a, Kimura et al. 1990b).

Andere Untersuchungen konnten feststellen, dass ein Verbund der Titan- und Siliziumoxide auf chemisch-kristallographischer Ebene nicht stattfindet (Dietzel 1981). Eine ungenügende Entfernung der alpha-case, das unsaubere Bearbeiten des Gerüsts und die ungenaue Brandführung im kritischen Temperaturbereich werden für die geringe Haftung zwischen Titan und Keramik verantwortlich gemacht (Mann et al. 1985, Augtum et al. 1992, Reppel et al. 1992).

Auch zum Einfluss des Sinterprozesses auf den Haftverbund liegen unterschiedliche Meinungen vor. So belegen Untersuchungen, dass weitere Brennvorgänge nicht mit geringeren Haftfestigkeitswerten korrelieren (Pang et al. 1995). Demgegenüber wurden auch deutlich schlechtere Verbundwerte nach Mehrfachbränden, vermutlich durch fortschreitende Einlagerung von Fremdatomen, gefunden (Krüger 1997).

Nur die exakte Einhaltung der Brenntemperatur führe zu besten Haftfestigkeitswerten (Rosi 1995, Siebert et al. 1996).

Auch die Dauer des Sinterprozesses war Gegenstand von Untersuchungen. So konnte eine erniedrigte Sauerstoffversprödung bei verlängerten Brennzeiten

festgestellt werden, die allerdings zu keinem verbessernden Verbund zwischen Titan und Keramik führte (Blume et al. 1998).

Ferner wurden unterschiedliche Atmosphären im Brennofen untersucht. So konnte eine Zunahme der Verbundhaftfestigkeit zwischen Titan und Keramik unter Argonschutzgasatmosphäre ermittelt werden (Geis-Gerstorfer et al. 1994). Andere Arbeiten zeigten, dass dieser Einfluss auf die Verbundfestigkeit nur untergeordnet ist und nicht immer zu Verbesserungen führt (Rinke et al. 1996, Atsü und Berksun 2000).

Grundsätzlich herrscht Einigkeit darüber, dass die konsequente Oberflächenbehandlung mit Entfernung der alpha-case bei gegossenen Werkstücken zu einer Erhöhung der Haftfestigkeit führt (Tesch et al. 1993, Klapper und Gehre 1998). Nur für die Durchführung liegen unterschiedliche Empfehlungen vor: Zum einen wird eine Oberflächenkonditionierung des Titans durch Sandstrahlen mit Edelmetallkorund der mittleren Korngröße von 125 µm (Klapper und Gehre 1998) beziehungsweise 250 µm befürwortet (Derand und Hero 1992).

Andere Studien hingegen favorisieren die Nutzung von Korund der mittleren Korngröße von 125 µm in Kombination mit RocatecTM, einem Spezialstrahlmittel zur Silikatisierung der Metalloberfläche (Rammelsberg et al. 1998).

Eine weitere Möglichkeit der Oberflächenvorbereitung stellt die Ionenimplantation dar. Hierbei werden Ionen mit Hilfe eines elektrischen Feldes beschleunigt und auf die Titanoberfläche gelenkt, wobei es zu einer Einlagerung in das Kristallgerüst des Metalls kommt. Werden hierbei Siliziumionen genutzt, entsteht eine mehrere hundert Nanometer dicke Durchdringungsschicht, die die Oxidation von Titan während des Brennprozesses um den Faktor 10 reduziert. Erhöhte Scherfestigkeitswerte wurden ermittelt (Wehnert et al. 1998).

Auch der Einfluss von Bondermassen war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Eine Verbesserung der Haftfestigkeit durch Reduktion der Oxidschicht in der Titan-Keramik-Verbundzone wird ebenso wie die Ausgleichsfunktion des Bonders zwischen Titan und Keramik hinsichtlich der unterschiedlichen thermischen Expansionen diskutiert (Gilbert et al. 1994).

Andere Studien konnten keine Verbesserung der Verbundwerte durch Nutzung eines Bonders feststellen (Derand 1995).

Nach Zugabe von Barium in Bondermassen wurde eine verbesserte Haftung zwischen Titan und Keramik ermittelt (Oka et al. 1997).

Unterschiede der Verbundhaftfestigkeit auf gegossenen gegenüber gefrästen Titankörpern werden ebenso kontrovers diskutiert. Es konnten einerseits höhere Festigkeitswerte bei gefrästen Titanwerkstücken festgestellt werden (Nergiz et al. 1999). Andererseits wurde dieser Zusammenhang nicht bestätigt (Bauer und Brauner 2003). Dabei wird angegeben, dass die höhere Metallqualität des gefrästen Werkstücks infolge der Wärmebehandlung beim keramischen Brand verloren geht und so die mikrokristalline Struktur des Titans keine Rolle spielt.

Die uneinheitliche Beurteilung des Titan–Keramik-Verbundes offenbart sich auch in stark differierenden Angaben von Haftfestigkeitswerten. Einige Autoren geben Verbundfestigkeitswerte an, die denen von Metall–Keramik–Systemen auf Edelmetall- und edelmetallfreier Basis ähneln (Psoch et al. 2006). So wurden beispielsweise Scherfestigkeitswerte der Titankeramik Duceratin von 50 MPa gemessen (Blume et al. 1998). Andere Studien hingegen erreichten mit durchschnittlich 30 MPa wesentlich geringere Werte gegenüber herkömmlichen Metall–Keramik–Systemen (Böning und Walter 1991, Pröbster et al. 1996, Rammelsberg et al. 1998, Rinke et al. 1998, Nergiz et al. 1999).

Trotzdem wird der zu Beginn der Titankeramikverbundtechnologie in der DIN ISO-Norm 9693 geforderte, aber kaum erreichte Haftfestigkeitswert von 25 MPa heute bei weitem übertroffen. Dies liegt nicht zuletzt an der Entwicklung neuer Produkte wie beispielsweise dem GC Initial Ti Bonder (GC Germany GmbH), durch den 30% höhere Haftfestigkeitswerte gegenüber dem geforderten ISO-Mindestwert erzielt werden sollen. (Anonymus 2004)

3 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist es zum einen die Toleranz einiger Titan–Keramik–Verbundsysteme bezüglich der Varianz wichtiger Verarbeitungsparameter erstmals anhand einer ausgewählten, sich auf dem Markt befindlichen Titanlegierung und eines aktuellen Titankeramiksystems zu erörtern. Zum anderen soll in diesem Zusammenhang der für den Verbund bedeutungsvollste Einflussfaktor analysiert werden. Weiterhin steht eine Gegenüberstellung der Haftfestigkeit von 4 aktuellen Titankeramiken mit einer gegenwärtigen Titanlegierung im Vordergrund der Untersuchungen. Ebenso erfolgen die keramische Verblendungen an Reintitan und der Vergleich der ermittelten Scherhaftfestigkeitswerte mit der Titanlegierung.

Die Festigkeit des Verbundes soll durch Scherbelastung bis zum Bruch geprüft werden. Im Anschluss werden mit Hilfe makroskopischer Betrachtungen sowie rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen die durch die Scherversuche erhaltenen Bruchkörper analysiert und der für das Verbundversagen verantwortliche Bereich ermittelt.

Dafür sollen zunächst unter Beachtung der Herstellerangaben keramisch verblendete Prüfkörper hergestellt werden, deren Verbundhaftfestigkeitswerte als Referenzwerte dienen. Von der Untersuchung aktuell genutzter Titankeramiksysteme werden Aussagen zu eventuell vorhandenen Unterschieden erwartet.

In einem weiteren Teil der Arbeit soll dann der Einfluss der Brenntemperatur auf den Titan–Keramik–Verbund untersucht werden. Dafür wird die laut Herstellerangaben optimale Brenntemperatur in definierten Bereichen verändert. Des Weiteren wird der Einfluss der Vorbehandlung der Legierungsoberfläche vor dem Sinterprozess und hier besonders die Verwendung eines Bonders auf die Titan–Keramik–Verbundhaftfestigkeit überprüft. So werden einerseits Modifikationen der Oberflächenkonditionierung der Titanoberfläche hinsichtlich Strahlmittel und -druck durchgeführt, andererseits soll durch Abwandlungen des Bonders der genaue Einfluss dieses Haftvermittlers erörtert werden. Hierbei wird die Nutzung eigener, durch die zahnärztliche Abteilung für Prothetik und Werkstoffkunde der Friedrich-Schiller-Universität Jena entwickelter Bondersysteme, vielfältige Variationen zwischen Oberflächenkonditionierung und Bonderapplikation sowie Modifikationen des Bonderauftrages im Vordergrund stehen.

Auch werden diese Prüfserien für Reintitan durchgeführt. Durch Auswertung der hierbei ermittelten Scherhafterfestigkeitswerte soll die heute noch von vielen Autoren bevorzugte Nutzung von Reintitan gegenüber der Titanlegierung sachlich analysiert werden.

4 Material und Methode

4.1. Prüfkörperherstellung

Zur experimentellen Bestimmung der Scherhaftfestigkeit des Titan-Keramik-Systems sowie zur Beurteilung des Bruchverlaufs mussten optimale Prüfkörper angefertigt werden. So wurden die Titanprüfkörper entsprechend oberflächenkonditioniert und keramisch verblendet. Anschließend erfolgte durch weitere Konditionierung der verblendeten Titanwerkstücke die Aufnahme eines Compositzyinders und Messung der Scherhaftfestigkeit nach DIN EN ISO 10477.

Ein prinzipieller Aufbau des Prüfkörpers ist in Abbildung 1 dargestellt.

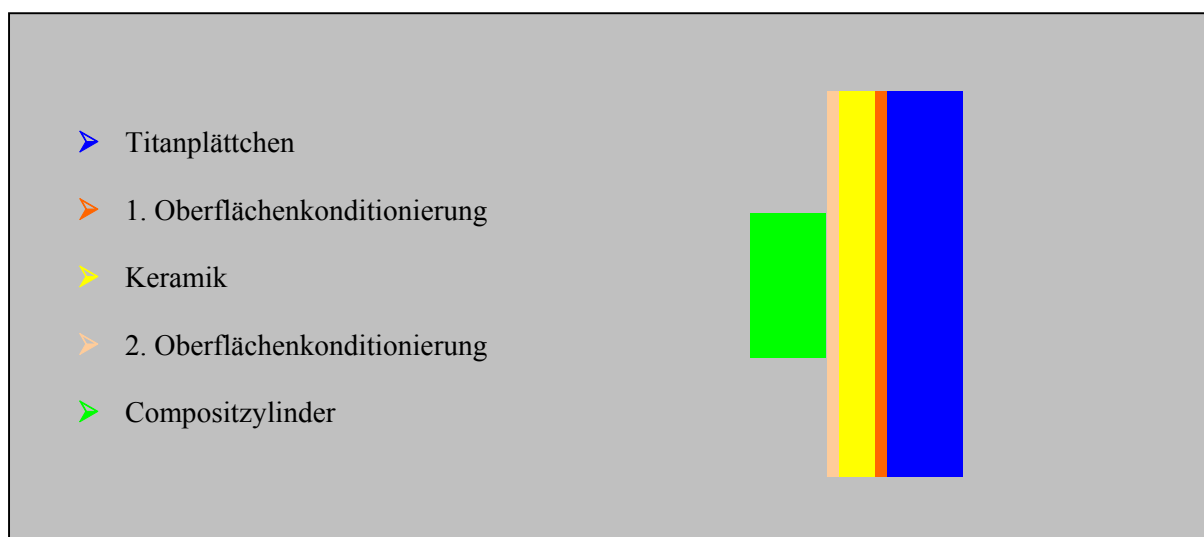


Abb. 1: Prüfkörperaufbau

4.1.1. Metallische Werkstoffe

Als metallische, mit Keramik zu verblendende Grundkörper wurden oberflächenpolierte, industriell angefertigte 20x10x2 mm große Titanplättchen aus Girotan[®]L (Ti6Al7Nb) und Girotan[®]R (Titangrad 2) der deutschen Dentalfirma Amann Girrbach GmbH gebraucht.

Zusammensetzung sowie Materialeigenschaften sind den Tabellen 5 (BZÄK und KZÄV 2007/08) und 6 (Amann Girrbach 2005) zu entnehmen.

Abbildung 2 zeigt Girotan[®]L-Prüfkörper der Titanlegierung Ti6Al7Nb.

Tab. 5: Spezifische Zusammensetzung
von Girotan[®] L und Girotan[®] R

<i>Element</i> <i>Masse-%</i>	<i>Girotan[®] L</i>	<i>Girotan[®] R</i>
Titan	87,0	99,7
Niobium	7,0	--
Aluminium	6,0	--
Kohlenstoff	--	max. 0,1



Abb. 2: Ti6Al7Nb-Prüfkörper
(Girotan[®] L, Amann Girrbach GmbH)

Tab. 6: Materialeigenschaften von Girotan[®] L und Girotan[®] R

	<i>Girotan[®] L</i>	<i>Girotan[®] R</i>
Schmelztemperatur in °C	1650	1668
Dehngrenze Rp 0,2%	900	400
E-Modul E [Gpa]	115	100
Bruchdehnung A [%]	min. 8	min. 10
Vickershärte HV 10	325	195
Dichte [g/cm ³]	4,52	4,5
WAK [25-500° C] ·K ⁻¹	10,1·10 ⁻⁶	9,6·10 ⁻⁶
Legierungsfarbe	Silber	Grau
Oxidfarbe	Grau	Grauschwarz

4.1.2. Keramische Werkstoffe

Folgende Titankeramikmassen fanden Verwendung:

Creation Ti[®] (WilliGeller Creation Ti[®], Schweiz), Triceram[®] (Esprident, Deutschland), Vita[®]-Titankeramik (Vita Zahnfabrik, Deutschland) und Tizian[®] (Schütz-Dental, Deutschland).

Weiter wurden folgende Komponenten von Creation Ti[®] und Triceram[®] genutzt:

Bonderflüssigkeit

Bonderpulver

Opakerflüssigkeit

Opakerpulver (Zahnfarbe A3)

Tabelle 7 enthält die Zusammensetzung (Klema 2006) der Keramikmasse Creation Ti[®], Tabelle 8 (Esprident 2006) die von Triceram[®].

Der Wärmeausdehnungskoeffizient von Creation Ti[®] beträgt sowohl für den Bonder als auch für den Opaker $8,6 \times 10^{-6} / \text{K}$, bei Triceram hingegen für den Bonder $9,2 \times 10^{-6} / \text{K}$ und den Opaker $8,8 \times 10^{-6} / \text{K}$.

Tab. 7: Zusammensetzung der Titankeramik Creation Ti[®] (WilliGeller Creation Ti[®])

<i>Stoffbezeichnung</i>	<i>Zusammensetzung (Masse-%)</i>
WilliGeller Creation Ti [®] –Bonder Flüssigkeit	max. 35,0 Propylenglykol, max. 0,1 Natriumacetat, Rest entionisiertes Wasser
WilliGeller Creation Ti [®] –Bonder Pulver	40-48 Bortrioxid, 36-43 Lanthanumoxid, 13-18 Strontiumoxid
WilliGeller Creation Ti [®] –Opaker Flüssigkeit	max. 35,0 Propylenglykol, max. 0,1 Natriumacetat, Rest entionisiertes Wasser
WilliGeller Creation Ti [®] –Opaker Pulver	50-60 Siliziumoxid, 14-16 Zinnoxid, 10-13 Aluminiumoxid, 7-9 Natriumoxid, 5-7 Kaliumoxid, 1-3 Calciumoxid, 1-3 Bariumoxid, Rest andere Oxide

Tab. 8: Zusammensetzung der Titankeramik Triceram[®] (Esprident)

<i>Stoffbezeichnung</i>	<i>Zusammensetzung (Hauptkomponenten)</i>
Bonder Flüssigkeit	entionisiertes Wasser, Cellulosederivate, Additive
Bonder Pulver	Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Kaliumoxid, Boroxid, Fluor
Opaker Flüssigkeit	Wasser, Butandiol, Propandiolmethylether
Opaker Pulver	Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Kaliumoxid, Lithiumoxid

Das von der Dentalfirma Amann Girrbach GmbH zur Verfügung gestellte Titan–Keramik–Set Creation Ti[®] zeigt Abbildung 3, die Vita[®]-Titankeramikmasse ist in Abbildung 4 zu sehen.



Abb. 3: Creation Ti®-Set



Abb. 4: Vita®-Titankeramikkmasse

Das Vita®-Set beinhaltet einen aus Feldspatfritten, eingeschmolzenen Metalloxiden und einem Gemisch aus mehrwertigen Alkoholen bestehenden Pastenbonder sowie einen Opaker (Pulver–Flüssigkeits-System; Zahnfarbe A3).

Hauptbestandteile des Opakerpulvers bilden Siliziumdioxid (50-54 Masse-%), Aluminiumoxid (9-13 Masse-%), Boroxid (7-9 Masse-%) und Titanoxid (6-8 Masse-%), jene der Opakerflüssigkeit Ethanol und Natriumhydroxid. Sowohl für den Bonder als auch den Opaker beträgt der Wärmeausdehnungskoeffizient $9,1-9,4 \times 10^{-6} / \text{K}$ (Vita 2003).

Vom bonderfreien Tizian® – Titan–Keramik–System wurden folgende Zubereitungen benutzt:

Opakerflüssigkeit

Opakerpulver (Zahnfarbe A3)

Die Opakerflüssigkeit stellt ein Gemisch aus Wasser, Glycerin und Zinkchlorid dar, das Opakerpulver eine pigmentierte Aluminiumsilikat–Glaskeramik. Der Wärmeausdehnungskoeffizient liegt bei $8,5 \times 10^{-6} / \text{K}$ (Schütz-Dental 2005).

4.1.3. Herstellung der Prüfkörper

4.1.3.1. Konditionierung der Metalloberflächen

Durch oberflächenkonditionierende Verfahren wurde das Mikrorelief der von der Dentalfirma Amann Girrbach gelieferten Titan- und Titanlegierungsplättchen vorbereitet.

Mit dem Rocatector (3M ESPE) wurde das Titan rein abrasiv mit Edelkorund (Bego) der Korngröße 150 μm bei einem Druck von 2,5 bar bestrahlt.

Der Strahlabstand betrug laut Herstellerangaben 10 cm, der Strahlwinkel 45° zur Metalloberfläche und die Strahlzeit 30 Sekunden. Des Weiteren erfolgte bei einigen Prüfkörpern die Konditionierung mit dem Beschichtungssand Rocatec Plus (3M ESPE). Hierbei handelt es sich um einen kieselensäuremodifizierten Korund der Korngröße 110 µm. Durch den hohen Strahldruck von 3 bar wird das SiO₂ bis zu 15 µm tief in die Oberfläche implantiert und eine Keraminisierung des Metallkörpers erzielt (3M ESPE 2001).

Nach durchgeführter Oberflächenkonditionierung und 5 minütiger Passivierungszeit wurden alle Titanplättchen mit dem Dampfstrahler bei einem Druck von 2,5 bar gründlich gereinigt.

4.1.3.2. Auftragen der keramischen Massen

In Abhängigkeit der jeweils verwendeten Titankeramiken erfolgte unter genauester Einhaltung der vom Hersteller vorgegebenen Kriterien (Bedienungsanleitungen) der Auftrag der keramischen Massen mit feinen Pinseln.

Das klassische Pulver–Flüssigkeits-System von Bonder und Opaker fand bei Creation Ti® (WilliGeller) sowie Triceram® (Esprident) Verwendung. Im Unterschied dazu lieferte die Vita–Zahnfabrik einen gebrauchsfertigen Pastenbonder.

Tizian® (Schütz–Dental) arbeitete hingegen bonderlos und nutzte einen Opaker in Form eines Pulver–Flüssigkeits–Systems.

Anschließend konnten mit Hilfe gelieferter Brenntabellen die Prüfkörper im Keramikofen Gemini® 2 (Amann Girrbach GmbH) gesintert werden.

Die Brenntabellen der einzelnen Systeme befinden sich in Anlage 1.

4.1.3.3. Vorbereitung der Prüfkörper für die Scherhaftfestigkeitsmessung

Für auswertbare Ergebnisse muss der Verbund zwischen der aufgetragenen Keramik und dem abzuscherendem Kunststoffzylinder so fest sein, dass bei Druckapplikation nur Brüche im Titan–Keramik–Verbund möglich sind.

Nach entsprechenden Vorversuchen zeigte sich ein besonders stabiler Verbund zwischen Keramik und Composit (Scherzylinder) nach Konditionierung der Keramikoberfläche mit Flusssäure (HF) durch Bildung eines Mikroreliefs (Göbel und Welker 2000). Durch die Flusssäure wird oberflächlich partiell SiO₂ aus der Keramik, entsprechend der chemischen Formel $6\text{H}_2\text{F}_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ heraus-

gelöst. Auf diese mikrostrukturierte Oberfläche wird Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan aufgetragen.

Dieses reagiert einerseits mit den oberflächlichen Hydroxylgruppen des Silikatanteiles der Keramik durch eine Kondensationsreaktion und andererseits mit den Doppelbindungen des Composites, aus dem der Scherzylinder besteht.

Die Arbeitsschritte der Prüfkörperherstellung für die Scherfestigkeitsmessung waren folgende:

1. Strahlen der Keramikoberfläche mit 110 µm Korund (Krox[®]110, 1 bar) zur Oberflächenvergrößerung und Schaffung eines Mikroprofils
2. Ätzen mit 2%-iger Flusssäure; Trocknungszeit ca. 1-2 min im Wärmeofen (WTB Binder) bei 37 °Celsius
3. Applikation des Haftsilans (3M ESPE-Sil[®]); Trockenzeit ca. 1 min
4. Auftrag von Dentacolor[®]-Opakerflüssigkeit; Polymerisation für 90 Sekunden (UniXS[®])
5. Mittiges Aufsetzen eines Kupferringes (Höhe 2 mm, Ø 5 mm) auf die konditionierte Keramikfläche und Auffüllen des Ringes mit dem Composite Tetric ceram[®] bis zum bündigen Abschluss
6. Polymerisation des modellierten Compositzylinders für 180 Sekunden (UniXS[®]); anschließende Entfernung des Metallringes und nochmalige Polymerisation für 180 Sekunden (UniXS[®])
7. Applikation von Dentacolor[®]-Opakerflüssigkeit am Übergang vom Scherzylinder zur Keramik und Polymerisation für 90 Sekunden (UniXS[®]) zur abschließenden Versiegelung
8. Wässrige Lagerung der Probekörper im Trockenofen (WTB Binder) bei 37° C für 24 Stunden

Die Prüfkörper für die Bestimmung der Druck–Scherfestigkeit wurden immer serienweise angefertigt.

4.2. Prüfung der Scherhaftfestigkeit

Die Scherhaftfestigkeit bei Druckbelastung wurde nach DIN EN ISO 10477 bestimmt. Dabei wird der abzuscherende Zylinder im Winkel von 90° gegen das ortsfest verbleibende Material (Probe) verschoben und so der zur Materialtrennung erforderliche Druck pro Trennfläche gemessen.

Für die Messungen der Scherhaftfestigkeit der Dentalkeramiken wurde die Versuchsanordnung für Metall–Kunststoff–Verbundhaftfestigkeit übernommen.

Die Abbildung 5 zeigt den Versuchsaufbau.

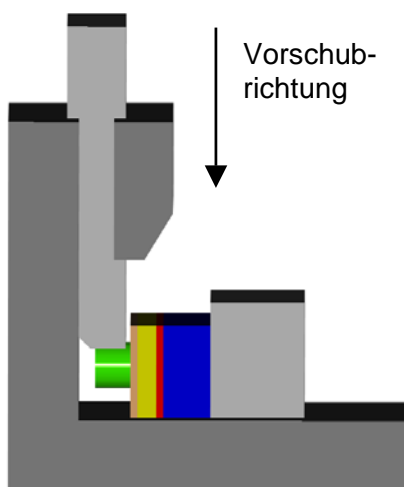


Abb. 5: Versuchsaufbau zur Prüfung der Scherhaftfestigkeit

Die Messungen der Druck–Scherfestigkeit von jeweils 6 Prüfkörpern pro Versuchsreihe erfolgten mit der Universalprüfmaschine Zwick 1435[®] mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mm/min.

4.3. Beurteilung der Bruchflächen

Die Bewertung des Bruchflächenverlaufes entstand in Anlehnung an die von Hilpert veröffentlichten Bruchcharakteristika zum Metall–Keramik–Verbund (Hilpert 2006). Dabei lassen sich 4 Bruchmöglichkeiten unterscheiden:

1. Kohäsionsbruch in der Keramik
2. Mehr als 2/3 der Bruchflächen zeigen Kohäsionsbruch in der Keramik
3. Kohäsionsbruch im Bond
4. Adhäsionsbruch am Metall.

Die Abbildungen 6, 7, 8 und 9 verdeutlichen die Bruchmöglichkeiten.

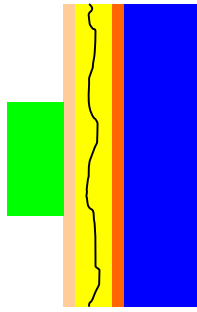


Abb. 6: Kohäsionsbruch in der Keramik

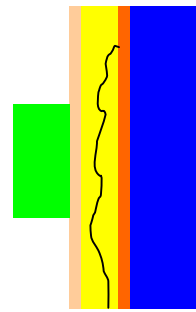


Abb. 7: Mehr als 2/3 der Bruchflächen zeigen Kohäsionsbruch in der Keramik

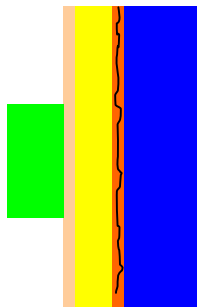


Abb. 8: Kohäsionsbruch im Bonder

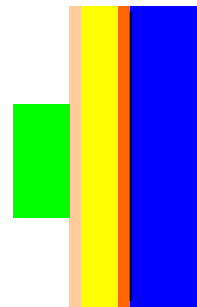


Abb. 9: Adhäsionsbruch am Metall

Die Auswertung der Bruchverläufe erfolgte makroskopisch sowie rasterelektronenmikroskopisch an der Metall- und auch der Keramikseite der Bruchhälften. Bei der makroskopischen Charakterisierung wurden die Bruchhälften mit Hilfe einer Lupe 3-fach vergrößert und fotografisch dokumentiert, wie Abbildung 10 zeigt.



Abb. 10:
Fotografische Dokumentation
der Bruchhälften

Für die rasterelektronenmikroskopische Beurteilung stand ein SEM 515 der Firma Philips zur Verfügung.

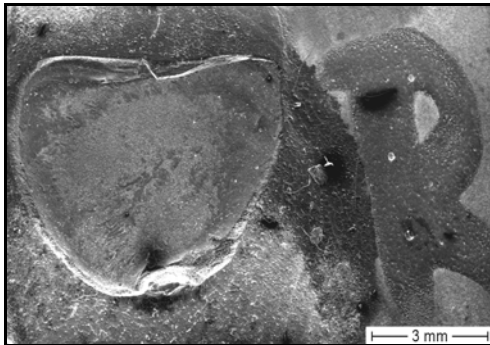


Abb. 11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Titanbruchfläche

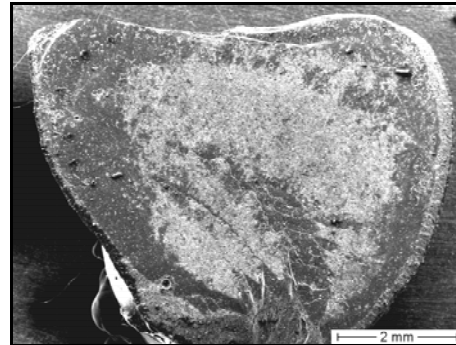


Abb. 12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Keramikbruchfläche

4.4. Rasterelektronenmikroskopie

4.4.1. Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop stellt ein Elektronenmikroskop dar, bei dem ein Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster über das vergrößert abzubildende Objekt geführt wird. Durch Wechselwirkungen der Elektronen mit dem zu untersuchendem Objekt kann so ein Bild erzeugt werden. Die mit dem Rasterelektronenmikroskop erzeugten Bilder sind Abbildungen der Objektflächen, sie weisen im Vergleich zu lichtoptisch erzeugten Bildern eine höhere Schärfentiefe auf. Auch der maximale theoretische Vergrößerungsfaktor von 500000:1 liegt deutlich über dem der Lichtmikroskopie.

Der benötigte Elektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle erzeugt, es handelt sich dabei meist um einen gebogenen Draht aus Wolfram (Glühkatode). Dieser wird erhitzt und emittiert Elektronen. Die Elektronen werden in einem elektrischen Feld mit einer Spannung von 8–30 kV zur Anode beschleunigt. Mit Hilfe von Magnetspulen wird der Elektronenstrahl (Primärelektronenstrahl) auf einem Punkt auf dem Objekt fokussiert und kann zeilenweise über dessen Oberfläche geführt werden. Trifft der Primärelektronenstrahl auf das Objekt sind verschiedene Interaktionen möglich, deren Detektion Informationen über die Beschaffenheit des Objektes geben können. Die Intensität des detektierten Signals an dem Punkt, auf dem der Elektronenstrahl fokussiert ist, wird als Grauwert in dem entsprechenden Pixel eines Bildschirms dargestellt.

Durch den Primärstrahl werden wiederum Elektronen des zu untersuchenden Objektes angeregt, auch diese können ihre Orbitale verlassen und erzeugen sogenannte Sekundärstrahlen.

Die Sekundärstrahlen haben eine Energie von einigen eV und können ebenfalls detektiert werden. Der Kontrastmechanismus bei Sekundärelektronen (SE) basiert darauf, dass in erhabenen Teilen des Objektes mehr SE das Objekt verlassen, so dass diese Bereiche hell erscheinen. Das Volumen, in dem SE generiert werden, ist vergleichsweise klein, daher erlauben SE-Bilder eine sehr hohe Auflösung.

Weitere Interaktionsmechanismen sind unter anderem die Erzeugung von Röntgenstrahlung. Diese können mittels „Energiedispersiver Röntgenstrahlen-Analyse“ („Energy Dispersive X-Ray Analysis“) Informationen über die chemischen Elemente des Objektes geben. Die erzeugten Röntgenstrahlen erreichen über ein Berylliumfenster den eigentlichen Siliziumdetektor.

Dort werden Elektronen-Ionenpaare erzeugt, deren Ladungen proportional zur Energie des Röntgenquants sind. Die anschließende Auswertungs elektronik ist darauf ausgerichtet, die erzeugten Ladungsmengen zu verstärken, abzuspeichern und zu verrechnen.

Jedes Element liefert charakteristische Röntgenlinien (so genannte „Peaks“) im Spektrum. Da sämtliche Röntgenlinien aller chemischen Elemente genau bekannt sind, kann die chemische Zusammensetzung des Objektes genau identifiziert werden.

Da die Intensität der Röntgenstrahlen proportional zum Elementgehalt des Probevolumens ist, kann eine quantitative Analyse erfolgen. Da aber alle Elemente der Probe auf 100 Gew.-% aufsummiert werden, handelt es sich um ein semi-quantitatives Verfahren. Die Auswertungssoftware des SEM 515 erlaubt ausschließlich Angaben in Gewichtsprozent.

4.4.2. Präparation der Probekörper

Die zu untersuchenden Probekörper wurden mit ölfreier Druckluft gereinigt. Anschließend wurden sie mit Hilfe von Kohlenstoffkleber auf zylinderförmige Aluminiumträger geklebt und mit Kohlenstoff bedampft. In der untersuchungsfreien Zeit lagerten die Probekörper zum Schutz vor Staub in konventionellen Plastikdosen.

4.4.3. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Ein Schwerpunkt der Untersuchungen stellte die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Bruchflächen dar.

Dabei wurde zur Charakterisierung der Oberflächentopographie, der Gefügestruktur und der chemischen Zusammensetzung der Proben das Rasterelektronenmikroskop SEM 515 (Philips) im Sekundärelektronen- und Röntgenanalysemodus verwendet.

Der Probenkippwinkel betrug bei allen Untersuchungen 20°. Zudem erfolgten alle Messungen bei geschlossenem Spektrometer unter Ausschluss von Sauerstoff.

Nach digitaler Dokumentation der Probekörper konnte eine genaue Analyse der Probeoberflächen erfolgen. Dabei standen folgende Analyseverfahren zur Verfügung:

1. Punktmessungen zur qualitativen Mikroanalyse der Titanproben

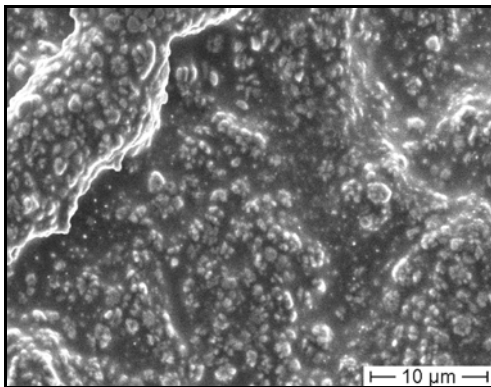


Abb. 13: Lanthanumpartikel auf der Titanoberfläche Girotan® L

2. Flächenmessungen zur quantitativen Analyse der Proben, d.h. die Bruchoberflächen der Titan- und Keramikkörper wurden auf vorhandene Elemente untersucht und anschließend deren Anteil in Gewichtsprozent quantifiziert. Die Ergebnisspräsentation bezieht sich dabei vornehmlich auf die Auswertung der metallischen Bruchseite.

Diese Analysen wurden durch das im Folgenden beschriebene Mappingverfahren unterstützt:

3. Mappingverfahren zum Erstellen von Elementverteilungsbildern. Den im Flächenanalyseverfahren quantifizierten Komponenten des Titan-Keramik-Verbundes wurden Leitelemente zugeordnet. Diesen Leitelementen wiederum konnten Falschfarben zugewiesen werden. Nach Analyse der Intensitätslinien dieser Leitelemente entstanden farbige Einzelbilder (Äquidensiten), die nach Analyse aller Elemente überlagert wurden und das fertige Mapping als grafisch-analytische

Auswertung ergaben. In Tabelle 9 sind die Hauptkomponenten des Verbundes, das Leitelement und die zugewiesene Farbe aufgeführt.

Tab. 9: Hauptkomponente, Leitelement und farbliche Zuordnung beim Mappingverfahren

Hauptkomponente	Leitelement	Farbe
Metall	Titan	Grün
Metalloid	Titanoxid	Hellgrün
Edelkorund	Aluminium	Weiß
Keramik	Silizium	Rot

Die Abbildungen 14 und 15 verdeutlichen beispielhaft die Entstehung eines Mappings einer Titanbruchfläche.

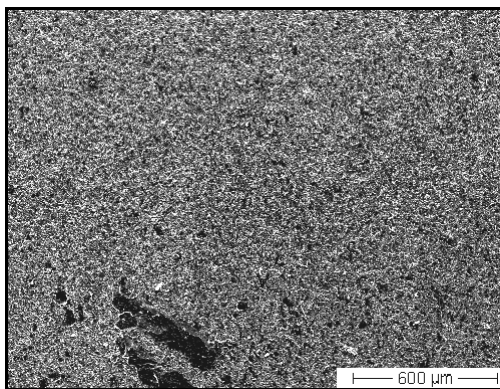


Abb. 14: Rasterelektronenmikroskopisches Foto einer Titanbruchfläche als Ausgangsmaterial für das Mapping

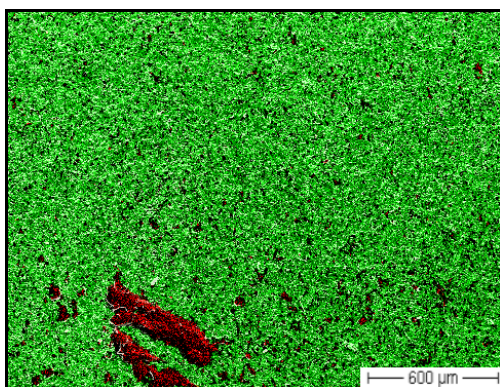


Abb. 15: Projektion der entsprechend den Leitelementen durchgeführten Einzelbilder zum fertigen Mapping; alle Leitelemente sind erkennbar

4.5. Statistische Auswertung der Messergebnisse

Aus den erfassten Messwerten wurden jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung einer Untersuchungsreihe ermittelt. Beides sind die zwei wichtigsten Maßzahlen in der Statistik zur Beschreibung der Eigenschaften einer Beobachtungsreihe.

Mittelwerte sind mathematisch definierte Kenngrößen, die sich aus einer Reihe von Beobachtungswerten, etwa Messwerten einer Stichprobe, berechnen lassen. Aufgabe des Mittelwertes ist es, Aufschluss über den Durchschnittswert vorliegender Werte zu geben.

Der Standardmittelwert, auch genannt das arithmetische Mittel, ist der am häufigsten genutzte Mittelwert.

Liegen in einem Merkmal n Beobachtungen vor, errechnet sich das Mittel der Stichprobe als

$$\bar{x}_{\text{arithm}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

Die Standardabweichung, auch mittlerer Fehler oder RMS error genannt, ist in der Stochastik ein Maß für die Streuung der Werte einer Zufallsvariable um ihren Mittelwert. Sie ist für eine Zufallsvariable x als die positive Quadratwurzel aus deren Varianz und als σ_x definiert.

Die berechnete Standardabweichung ist eine erwartungsgetreue Schätzung der Grundgesamtheit (N = Umfang der Grundgesamtheit). Das bedeutet, es wird durch $N-1$ geteilt.

$$\sigma_x := \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

Die Standardabweichung wurde in allen Grafiken als gestrichelte rote Linie im oberen Balkenabschnitt im Verhältnis 1:1 zur Balkenlänge dargestellt.

In der Statistik heißen Unterschiede oder Zusammenhänge signifikant, wenn die Wahrscheinlichkeit gering ist, dass sie durch Zufall zustande gekommen sind.

Die Überprüfung statistischer Signifikanz erfolgt unter Anwendung von dem Datenmaterial angepassten Signifikanztests, die eine Abschätzung der Irrtumswahrscheinlichkeit erlauben. Die Schranke der maximal geschätzten Irrtumswahrscheinlichkeit wird a priori festgelegt und oft mit p bezeichnet. Je geringer die Schranke determiniert wird, desto höher die Informationsqualität.

Der in dieser Arbeit genutzte t-Test dient dem Vergleich zweier Mittelwerte aus normal verteilten Grundgesamtheiten (Gauß'sche Glockenkurve), wobei deren Streuungen nicht bekannt sind, aber begründet als gleich angenommen werden können. Er gibt an, mit wie viel Prozent Unsicherheit ein signifikanter Unterschied besteht. Die errechneten Werte sind immer Prozentangaben. Für die statistische Auswertung der einzelnen Werte wurde die Signifikanzschranke p mit 0,01 festgelegt. Dabei bezeichnet p die Schranke, ob ein signifikanter Unterschied vorliegt oder nicht. Ist $p < 0,01$ besteht mit einer 1%-igen Unsicherheit ein signifikanter Unterschied zwischen den Einzelwerten zweier Messreihen.

5. Ergebnisse

5.1. Titan–Keramik–Verbund der Titanlegierung Girotan®L und Reintitan Girotan®R mit Creation Ti® unter Standardbedingungen

Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte hierbei unter Beachtung der Herstellerangaben, kein Parameter der Anleitungsvorschrift wurde verändert. Die genaue Brenntabelle ist der Anlage 1 im Anhang zu entnehmen.

Die Verbundhaftfestigkeit von Girotan®L mit Creation Ti® war mit 24,5 MPa signifikant höher als die des Reintitans Girotan®R.

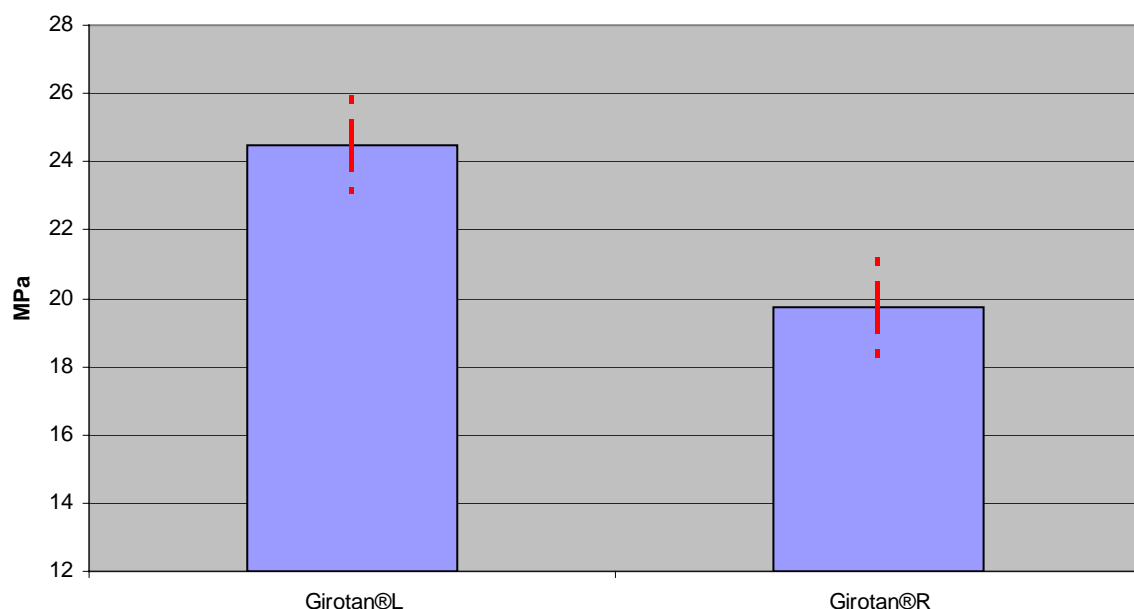


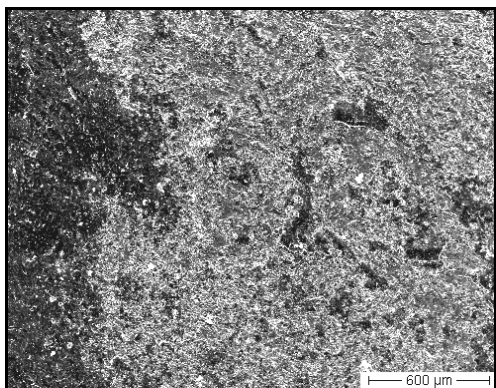
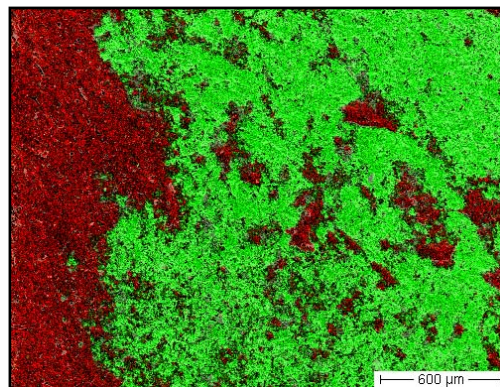
Abb. 16: Scherhaftfestigkeit von Girotan®L und Girotan®R mit Creation Ti® unter Standardbedingungen (Herstellerangaben)

Die makroskopische und rasterelektronenmikroskopische Auswertung der Bruchflächen zeigte bei den Girotan®L-Prüfkörpern bezogen auf die Gesamtbruchfläche zu etwa 60% Adhäsionsbrüche zwischen Titanlegierung und Keramik und zu 40% Kohäsionsbrüche in der Keramik.

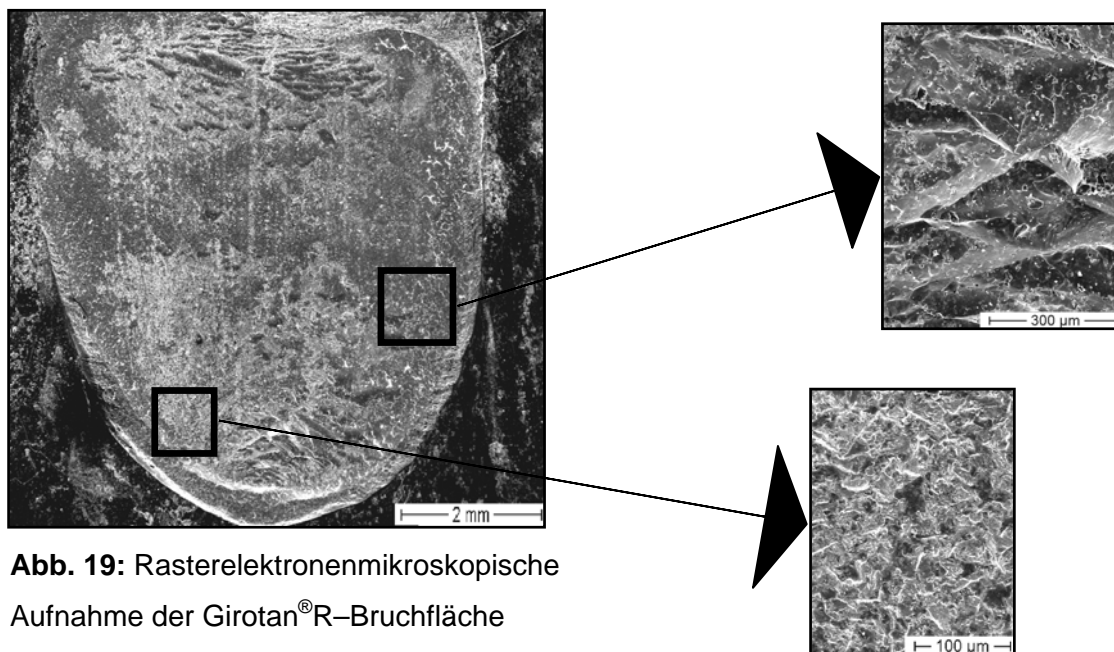
Das rasterelektronenmikroskopische Mapping der Titanbruchfläche in Abbildung 17 und 18 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Die farbliche Zuordnung der Leitelemente ist der Tabelle 10 zu entnehmen.

Tab. 10: Hauptkomponente, Leitelement und farbliche Zuordnung beim Mappingverfahren

Hauptkomponente	Leitelement	Farbe
Metall	Titan	Grün
Metalloxid	Titanoxid	Hellgrün
Edelkorund	Aluminium	Weiß
Keramik	Silizium	Rot

**Abb. 17:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Girotan®L-Bruchfläche**Abb. 18:** Girotan®L-Bruchfläche (Mapping)

Die Girotan®R-Prüfkörper wiesen nach makroanalytischer und rasterelektronenmikroskopischer Untersuchung zu 66% Adhäsionsbrüche zwischen Reintitan und Keramik und zu 34% Kohäsionsbrüche in der Keramik auf. Abbildung 19 zeigt eine REM-Aufnahme einer Girotan®R-Bruchfläche, der obere Teilausschnitt exemplarisch keramische Anteile und der untere die Girotan®R-Oberfläche.

**Abb. 19:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Girotan®R-Bruchfläche

5.2. Verbundhaftfestigkeit von Girotan[®]L mit anderen Titankeramiken

Auch hier wurde die Anfertigung der Probekörper unter genauer Beachtung der Herstellerangaben durchgeführt. Die Brenntabellen der genutzten Titankeramikmassen befinden sich in Anlage 1 des Anhangs.

Nach 24-stündiger Lagerung in Wasser bei 37 °C und Abscherung der Prüfkörper fanden sich sehr unterschiedliche Verbundhaftfestigkeiten (Abb. 20). Die Verblendung der Girotan[®]L-Prüfkörper mit der Vita[®]-Titankeramik erbrachte den höchsten Mittelwert von 19,9 MPa, gefolgt von der bonderfreien Keramikmasse Tizian[®] mit 18,6 MPa.

Die Verbundhaftfestigkeit von Girotan[®]L mit Triceram[®] konnte mit 16,3 MPa beziffert werden.

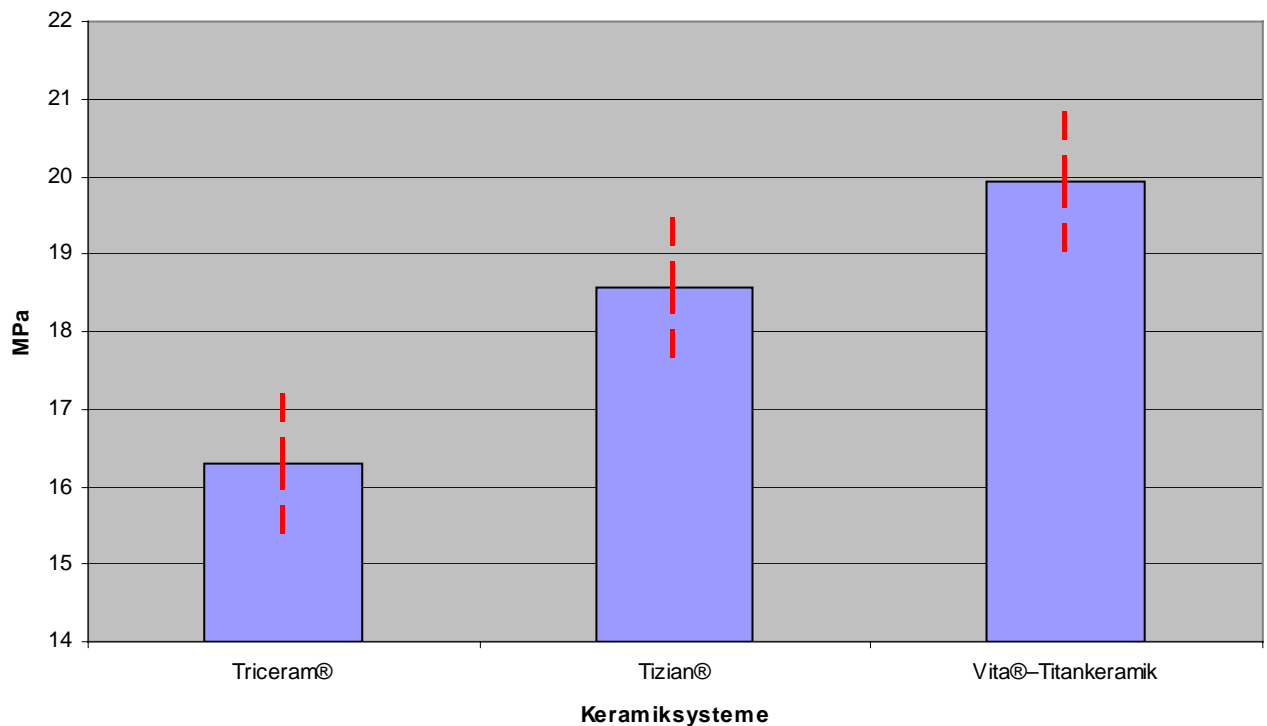


Abb. 20: Scherhaftfestigkeitswerte von Girotan[®]L und anderen Titankeramiken

Auffallend bei Triceram[®] waren zirka 75% Adhäsionsbrüche am Metall und zu 25% Kohäsionsbrüche in der Keramik bezogen auf die Gesamtbruchfläche.

Tizian[®] hingegen zeigte zu 60% Adhäsionsbrüche am Metall und 40% Kohäsionsbrüche in der Keramik bezogen auf die Gesamtbruchfläche. Die Vita[®]-Titankeramik wies zu etwa 55% Brüche in der Keramik und zu 45% Adhäsionsbrüche am Metall auf.

Die Abbildung 21 zeigt das Beispiel der Bruchflächen eines Girotan[®]L-Prüfkörpers mit der Titankeramik Vita[®].



Abb. 21: Bruchflächen eines Girotan[®]L-Prüfkörpers mit der Titankeramik Vita[®].

5.3. Verbundhaftfestigkeit von Girotan[®]L mit Creation Ti[®] bei geänderten Brenntemperaturen

In Abbildung 22 lässt sich die Scherhaftfestigkeit zwischen Girotan[®]L und Creation Ti[®] in Abhängigkeit von der Brenntemperatur erkennen. Zur Anfertigung der Probekörper wurden die Brenntemperaturen des Bonder- und Opakerbrandes in 10er Schritten nach oben und unten verändert.

Maximal wurden 855 °C und minimal 795 °C gewählt. Alle anderen Brennparameter blieben erhalten.

Zu erkennen war eine grundsätzliche signifikante Abnahme aller Verbundhaftfestigkeitswerte bei modifizierter Brenntemperatur im Vergleich zu den Standardbedingungen. Gleichzeitig konnte eine signifikant stärkere Abnahme der Scherhaftfestigkeit bei ansteigender Brenntemperatur erkannt werden. Zudem zeigte sich bei Änderung der Brenntemperaturen in 10er Schritten innerhalb dieser Temperaturstufen mit Ausnahme von 815 °C und 835 °C gegenüber der Standardsintertemperatur von 825 °C keine Signifikanz. Die Abnahme der Verbundhaftfestigkeit zwischen der Stufe der Temperaturerhöhung um 10 °C auf 835 °C war dabei signifikant stärker als bei der Temperaturabnahme auf 815 °C.

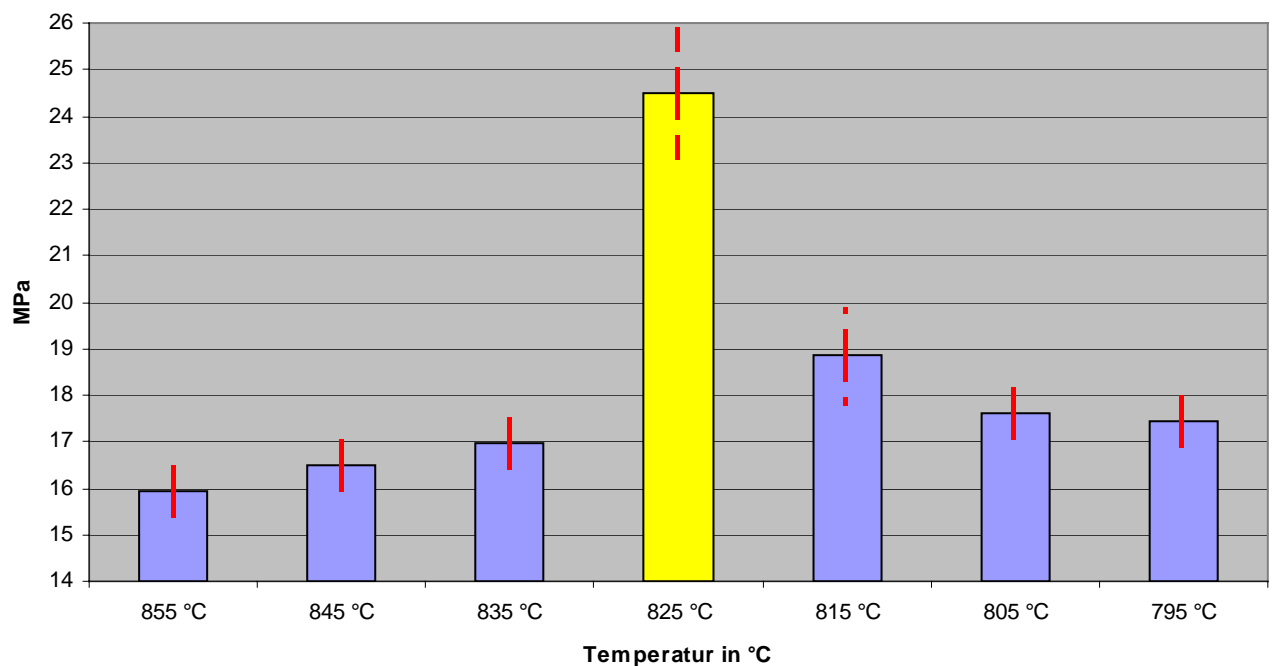


Abb. 22: Verbundhaftfestigkeit von Girotan® L mit Creation Ti® bei geänderten Brenntemperaturen

Während in der makroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Auswertung der bei niedriger Temperatur gebrannten Prüfkörper zu ungefähr 60% Adhäsionsbrüche am Metall und 40% Kohäsionsbrüche in der Keramik auftraten, war bei den bei höherer Brenntemperatur zwischen 835 °C und 855 °C gesinterten Metallplättchen eine signifikante Zunahme der Adhäsionsbrüche am Metall um zirka 14% festzustellen. Die Brenntemperaturerhöhung von 845 °C auf 855 °C zeigte hierbei den stärksten signifikanten Zuwachs. Die Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse.

Tab. 11: Anteile der Adhäsions- und Kohäsionsbrüche bezogen auf die Gesamtbruchfläche nach makroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Auswertung der Bruchflächen von Girotan® L mit Creation Ti® bei geänderten Brenntemperaturen

Temperatur	795 °C, 805 °C	815 °C	835 °C	845 °C	855 °C
Adhäsionsbrüche am Metall (in %)	62	ca. 60	66	71	78
Kohäsionsbrüche der Keramik (in %)	38	ca. 40	34	29	22

5.4. Verbundhaftfestigkeit von Girotan®L mit Creation Ti® nach Oberflächenmodifikationen

Hierbei erfolgte die Prüfkörperherstellung mit einer geänderten Oberflächenkonditionierung durch Korundstrahlsand sowie einer veränderten Bonderapplikation. Alle anderen Herstelleranweisungen wurden eingehalten.

In einem Untersuchungskomplex wurden ungestrahlte bonderlose, in einem zweiten ungestrahlte, aber gebonderte Prüfkörper hergestellt.

Eine weitere Untersuchung bezog sich auf die Verbundhaftfestigkeit von gestrahlten bonderlosen Prüfkörpern.

Andere Modifikationen bestanden in der Oberflächenkonditionierung mit Rocatec™-Strahlmittel anstelle des geforderten Korundsandes. Auch wurde der Strahldruck von 3 auf 1,5 bar reduziert. Die Ergebnisse sind aus Abbildung 23 ersichtlich.

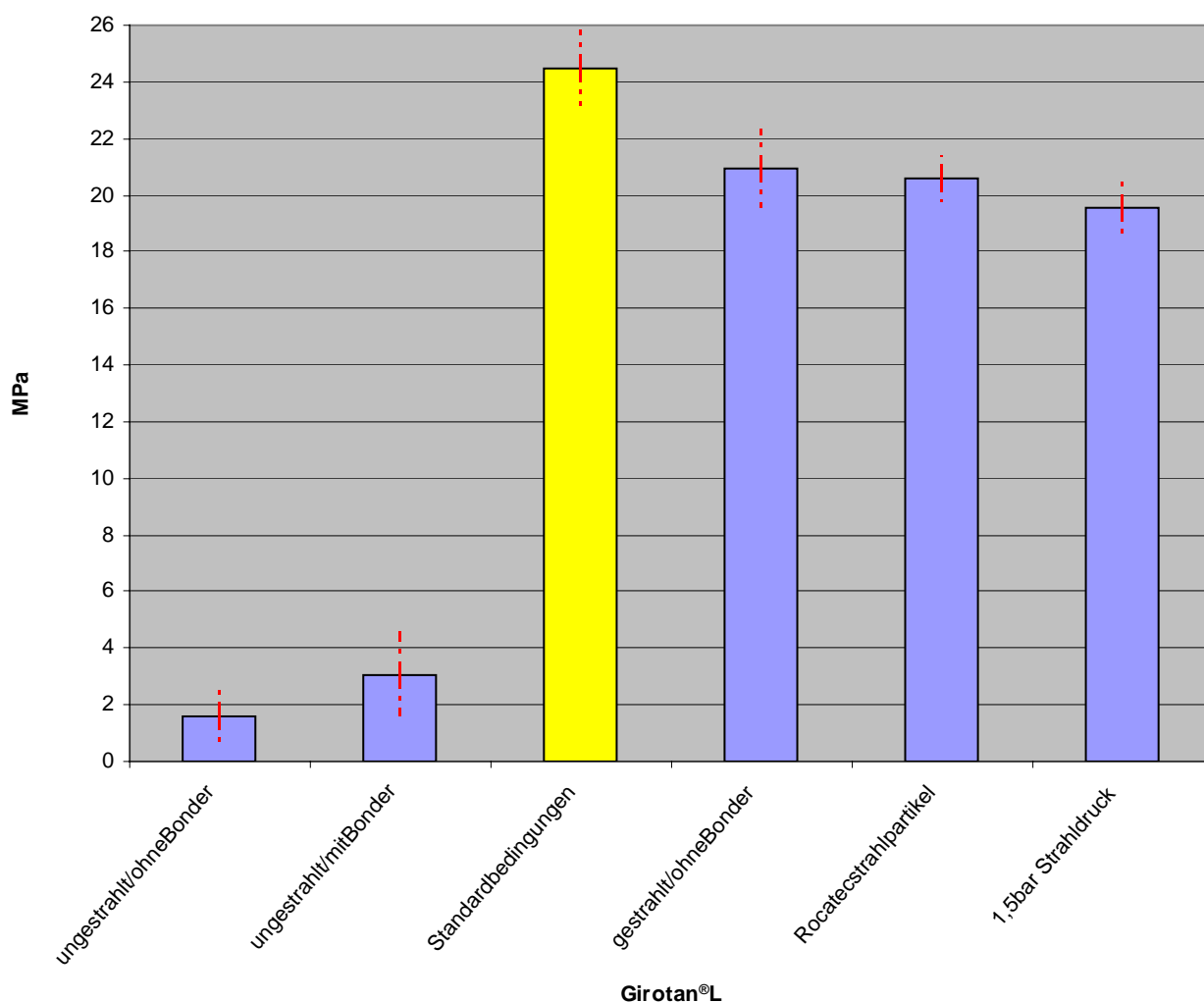


Abb. 23: Verbundhaftfestigkeit von Girotan®L mit Creation Ti® nach Oberflächenmodifikationen

Zu erkennen war eine signifikante Abnahme aller Druckscherhaftfestigkeitswerte gegenüber den Standardbedingungen. Eine Ausnahme stellten die gestrahlten ungebonderten sowie die mit RocatecTM-Strahlmittel konditionierten Prüfkörper dar.

Imponierend war besonders der Haftfestigkeitsverlust von knapp 94 Prozent der nicht gestrahlten Girotan[®]L-Oberfläche ohne Bonderapplikation. Aber auch durch das Auftragen von Bonder konnte nur eine Steigerung um zirka 1,5 MPa auf 3 MPa gegenüber der bonderlosen, ungestrahlten Oberfläche erreicht werden.

Überraschend war die nicht signifikante Abnahme des Scherhaftfestigkeitswertes einer gestrahlten, aber bonderlosen Metalloberfläche in Bezug auf die Standardbedingungen. Auch durch die Nutzung von RocatecTM-Strahlsand anstelle des Korundstrahlsandes bei gebonderten Girotan[®]L-Prüfkörpern konnte keine signifikante Verringerung der Verbundhaftfestigkeit festgestellt werden. Zwischen der Oberflächenkonditionierung mit Korund und RocatecTM-Strahlsand lag kein signifikanter Unterschied vor.

Durch die Reduktion des geforderten Strahldruckes auf 1,5 bar unter sonstiger Beachtung der Herstellerangaben nahm die Scherhaftfestigkeit signifikant mit rund 5 MPa ab.

Kein signifikanter Unterschied hingegen konnte zwischen dieser Testreihe und der bonderlosen, aber normal gestrahlten Oberfläche ermittelt werden.

Um den Einfluss des Bonders noch genauer zu analysieren, wurden korundgestrahlte Prüfkörper hergestellt, bei denen die Bonderapplikation zweimal erfolgte. In einer ersten Untersuchung erfolgte nach dem ersten Auftragen des Bonders und anschließendem Brand ein zweites Auftragen und ein 1-minütiges Sintern bei 450 °C. In der zweiten Untersuchungsreihe wurde nach jeder Bonderapplikation ein nach Herstellerangaben vollständiger Bonderbrand durchgeführt. Weiterhin wurden durch Nutzung eigener, durch die zahnärztliche Abteilung für Prothetik und Werkstoffkunde der Friedrich-Schiller-Universität Jena entwickelter Bondersysteme, Einflüsse auf die Verbundfestigkeit untersucht. Verwendung fand dabei ein Bondergemisch aus Titan –und Zirkonoxid, das als Spezialbonder 1 bezeichnet wurde und ein reiner Zirkonoxidbonder. Die Ergebnisse dieses Spezialbonders 2 und alle weiteren Untersuchungsergebnisse stellt Abbildung 24 dar.

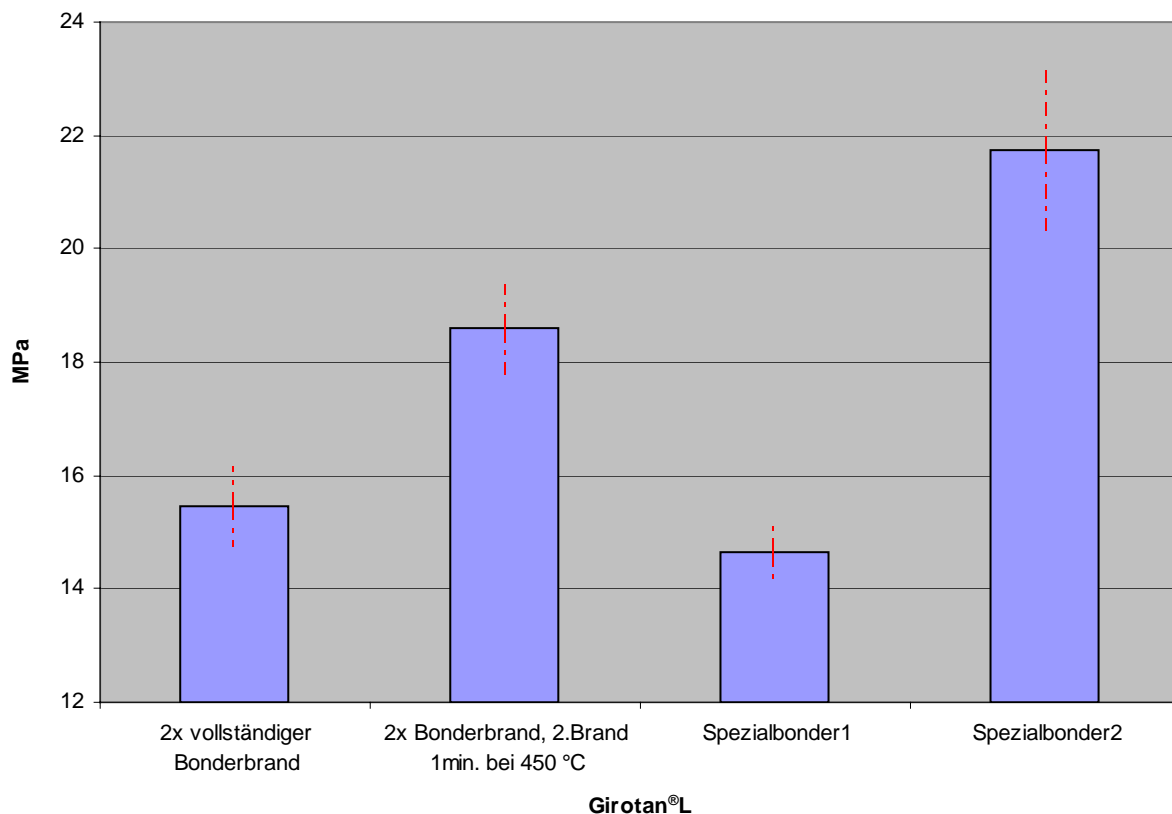


Abb. 24: Verbundhaftfestigkeit von Girotan®L mit Creation Ti® bei Veränderung der Bonderapplikation

Nach der zweimaligen Bonderapplikation trat in beiden Untersuchungsreihen ein signifikanter Unterschied zu den Standardbedingungen auf.

Die Abnahme der Verbundfestigkeit beim 2-maligen Brennen unter Beachtung der Herstellerangaben war aber 14 Prozent höher als die der zweiten Messreihe, wo nach dem ersten Bonderauftrag und Brand ein zweiter Auftrag mit anschließenden einminütigem Sintern bei 450 °C erfolgte.

Die Nutzung eigener Bondersysteme erbrachte keine höheren Scherhaftfestigkeitswerte. Bei Nutzung des Zirkonoxidbonders war kein signifikanter Unterschied zum Referenzwert festzustellen. Mit dem Zirkonoxid-Titanoxidbonder hingegen verringerte sich die Verbundfestigkeit signifikant um zirka 10 MPa gegenüber den Standardbedingungen.

Die makroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen brachten folgende Ergebnisse:

Es war eine Vielzahl differierender Bruchcharakteristika zu erkennen, die zum Teil ganz erheblich voneinander abwichen. Zur Verdeutlichung dienen die folgenden Abbildungen.

Das Bild 25 stellt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Girotan®L-Oberfläche bei Applikation von Zirkonoxidbonder dar, die nebenstehende Vergrößerung zeigt einen Ausschnitt der unterschiedlichen Bruchcharakteristik dieser Probe.

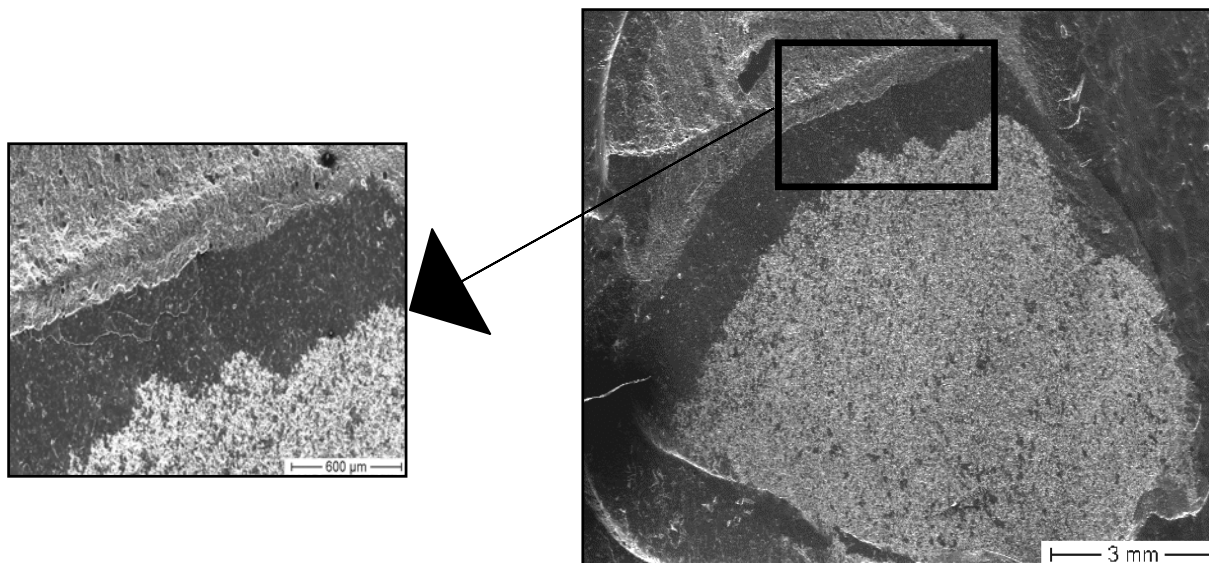


Abb.25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Girotan®L-Bruchfläche bei Applikation von Zirkonoxidbonder

Dabei sind ungefähr 65% der Gesamtbruchfläche Adhäsionsbrüche am Metall, die durch die hellen mittigen Anteile repräsentiert wird.

Die dunklen Bereiche zeigen tiefe, die gräulichen oberflächlichere Keramikanteile – die differierende Farbgebung resultiert nur durch den unterschiedlichen Anschnitt des Werkstoffs. Kohäsionsbrüche in der Keramik machen so zirka 35 Prozent der Gesamtbruchfläche aus.

Ein gänzlich anderes Bruchbild imponierte bei den Girotan®L-Prüfkörpern, die zweimal gebondert und anschließend herstellerkonform gebrannt wurden.

Abbildung 26 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Girotan®L-Bruchoberfläche.

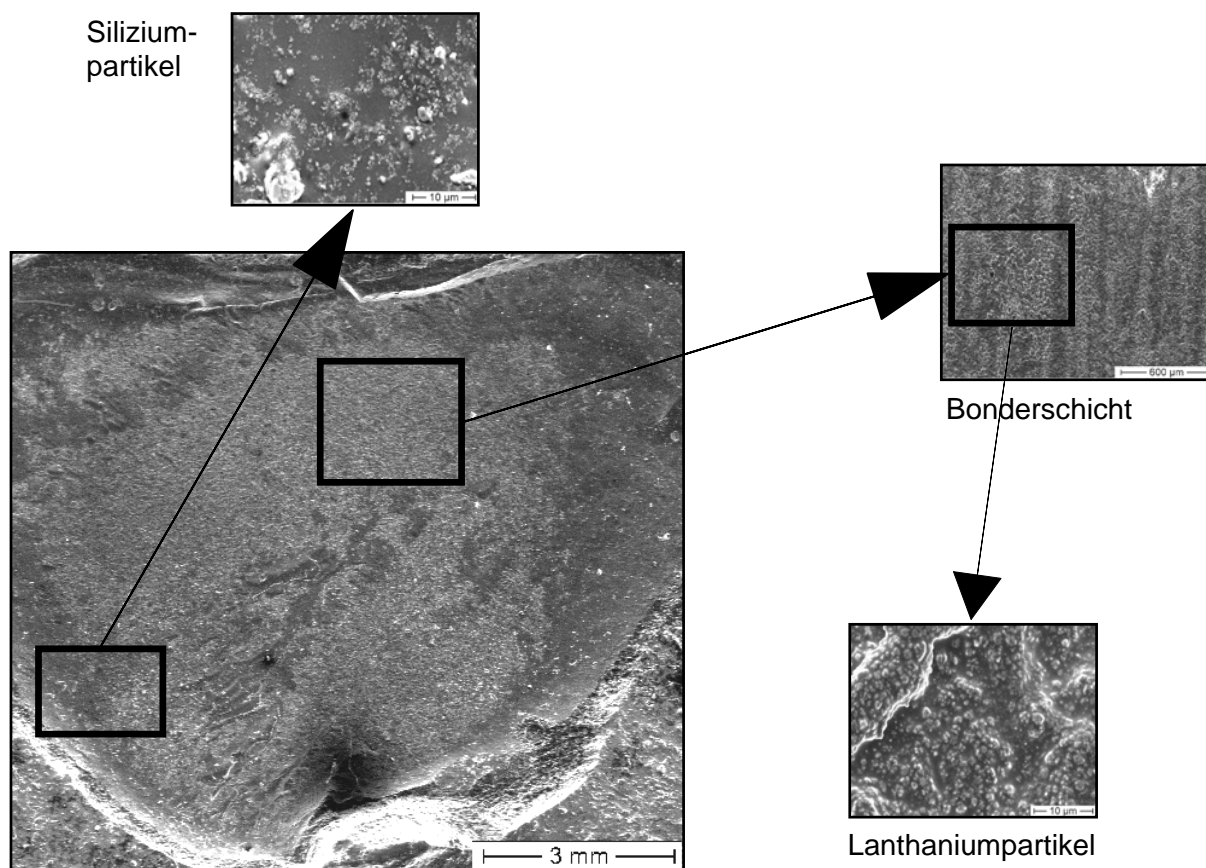


Abb. 26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Girotan®L-Bruchfläche nach zweimaligem Bonderauftrag –und brand

Die Auswertung dieses Bruchtyps ergab zu zirka 75% Kohäsionsbrüche im Bonder und zu 25% in der Keramik.

Die vergrößerte Darstellung der Bonderschicht und die darin enthaltenen Lanthanummoleküle sind in Abbildung 26 rechts zu finden. Eine Vergrößerung des Keramikkohäsionsbruches liegt der Übersichtsaufnahme oben auf, einige Siliziumpartikel sind sehr gut erkennbar.

Eine andere Bruchcharakteristik ergab sich bei Girotan®L-Prüfkörpern, bei denen nach dem ersten Bonderauftrag und Brand ein zweiter Auftrag und anschließend ein einminütiges Sintern bei 450 °C durchgeführt wurde. Hier betrugen die Kohäsionsbrüche im Bonder nur noch 5% und die in der Keramik stiegen auf 30% der Gesamtbruchfläche an. Die größten Bruchanteile von knapp 65% lagen als Adhäsionsbrüche am Metall vor.

Nach Anwendung des Spezialbonders 1 waren bezogen auf die Gesamtbruchfläche zu 20% Kohäsionsbrüche im Bonder, zu 15% in der Keramik und zu zirka 65% Adhäsionsbrüche am Metall zu erkennen.

Tabelle 12 fasst alle Bruchcharakteristika der Bondersmodifikationen zusammen.

Tab. 12: Makroskopische und rasterelektronenmikroskopische Charakteristik der Bruchflächen von Girotan®L mit Creation Ti® unter Bondermodifikationen

Bondermodifikation	Bonder 2mal gebrannt	Bonder 2mal gebrannt, beim 2. Brand 1min bei 450 °C gesintert	Spezialbonder 1	Spezialbonder 2
Kohäsionsbrüche in der Keramik (in %)	25	30	15	35
Kohäsionsbrüche im Bonder (in %)	75	5	20	---
Adhäsionsbrüche am Metall (in %)	---	65	65	65

Die Ergebnisse der makroskopischen und elektronenmikroskopischen Beurteilung der Bruchflächen nach vorheriger Oberflächenveränderung am Metall zeigt Tabelle 13.

Tab. 13: Makroskopische und rasterelektronenmikroskopische Beurteilung der Bruchflächen von Girotan®L mit Creation Ti® bei Veränderung der Metalloberfläche

Oberflächen- veränderung	ungestrahlt und bonderlos	ungestrahlt und gebondert	gestrahlt und bonderlos	Rocatec™- Strahlmittel	1,5 bar Strahlsand
Kohäsionsbrüche in der Keramik (in %)	---	---	33	35	25
Kohäsionsbrüche im Bonder (in %)	---	---	---	---	---
Adhäsionsbrüche am Metall (in %)	100	100	67	65	75

Dabei ergab sich folgendes Bild:

Sowohl die ungestrahlten ungebonderten als auch die ungestrahlten gebonderten Girotan®L-Bruchflächen zeigten Adhäsionsbrüche am Metall, die am Beispiel einer ungestrahlten ungebonderten Metallfläche in Abbildung 27 erkannt werden können.

Alle Bruchkörper wiesen glatte Oberflächen auf. Mit Hilfe der rasterelektronenmikroskopisch durchgeführten Flächenanalyse lies sich ein fast reiner Girotan[®]L-Bruchkörper detektieren, was auf einen nahezu vollständigen Grenzflächenbruch zwischen Titan und der aufgetragenen Keramik schließen lässt.



Abb. 27: Makroskopische Aufnahme eines ungestrahlten ungebonderten Girotan[®]L-Prüfkörpers

Nach Reduktion des Strahldruckes auf 1,5 bar ergaben sich bezogen auf die Gesamtbruchfläche zu zirka 75% Adhäsionsbrüche am Metall sowie 25% Kohäsionsbrüche in den keramischen Anteilen. Nach Nutzung von Rocatec[™]-Strahlmittel mit einem Strahldruck von 3bar entstanden zu knapp 65% Adhäsionsbrüche am Metall und zu 35% Kohäsionsbrüche in der Keramik.

Bei der gestrahlten bonderlosen Titanbruchoberfläche verringerte sich der Anteil der Kohäsionsbruchflächen in der Keramik gegenüber dem mit Rocatec[™]-Strahlmittel konditionierten Metallkörper auf 33%. Die Adhäsionbrüche am Metall erreichten entsprechend 67 Prozent. Die Abbildungen 28-30 zeigen schrittweise die makroskopische und rasterelektronenmikroskopische Auswertung der Bruchflächen eines gestrahlten bonderlosen Girotan[®]L-Prüfkörpers.



Abb. 28: Makroskopische Aufnahme eines gestrahlten ungebonderten Girotan[®]L-Prüfkörpers

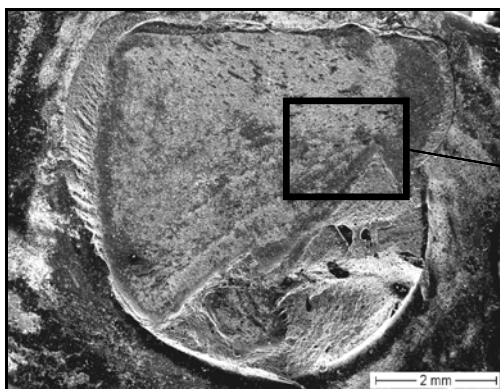


Abb. 29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Girotan®L-Bruchfläche

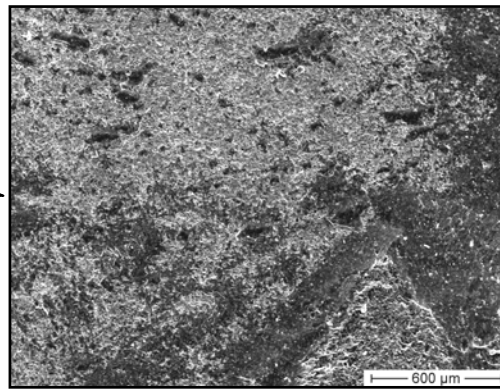


Abb. 30: Teilausschnitt der Girotan®L-Bruchfläche als Vorbereitung zum Mapping

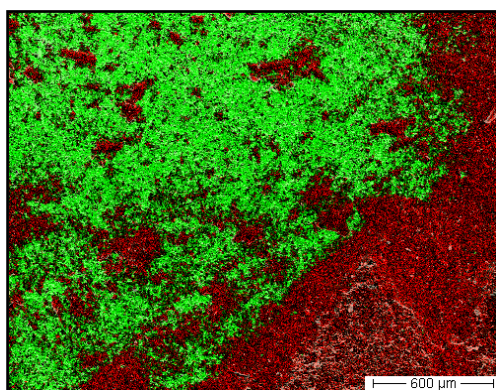


Abb. 31: Mapping des Girotan®L-Teilausschnittes

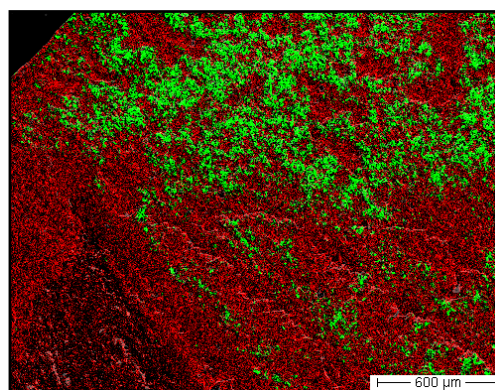


Abb. 32: Mapping des korrespondierenden Keramikbruchstückes

Die für das rasterelektronenmikroskopische Mapping genutzten Leitelemente und deren farbliche Zuordnung sind der Tabelle 14 zu entnehmen.

Tab. 14: Hauptkomponente, Leitelement und farbliche Zuordnung beim Mappingverfahren

Hauptkomponente	Leitelement	Farbe
Metall	Titan	Grün
Metalloxid	Titanoxid	Hellgrün
Edelkorund	Aluminium	Weiß
Keramik	Silizium	Rot

Abbildung 31 stellt dabei das Mapping des in Abbildung 30 gezeigten Teilausschnittes der Girotan®L-Bruchfläche dar. Abbildung 32 zeigt spiegelbildlich die korrespondierende Keramikbruchfläche.

Diese Darstellung bestätigt die oben beschriebene Bruchcharakteristik: zirka 33% Kohäsionsbrüche in der Keramik (rote Bereiche) sowie 67% Adhäsionsbrüche am Metall (rote und grüne Bereiche).

5.5. Verbundhaftfestigkeit von Girotan®R mit Creation Ti® nach Oberflächenmodifikationen

Der Einfluss des Bonders und des Korundstrahlsandes wurde an ungestrahlten bonderlosen, ungestrahlten gebonderten sowie gestrahlten ungebonderten Prüfkörpern untersucht.

Des Weiteren erfolgte die Konditionierung der Girotan®R-Werkstücke mit Rocatec™-Strahlmittel und die Applikation des aus Titan- und Zirkonoxid bestehenden Spezialbonders 1. Auch wurde der als Spezialbonder 2 bezeichnete Zirkonoxidbonder eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihen werden in den Abbildungen 33 und 34 wiedergegeben.

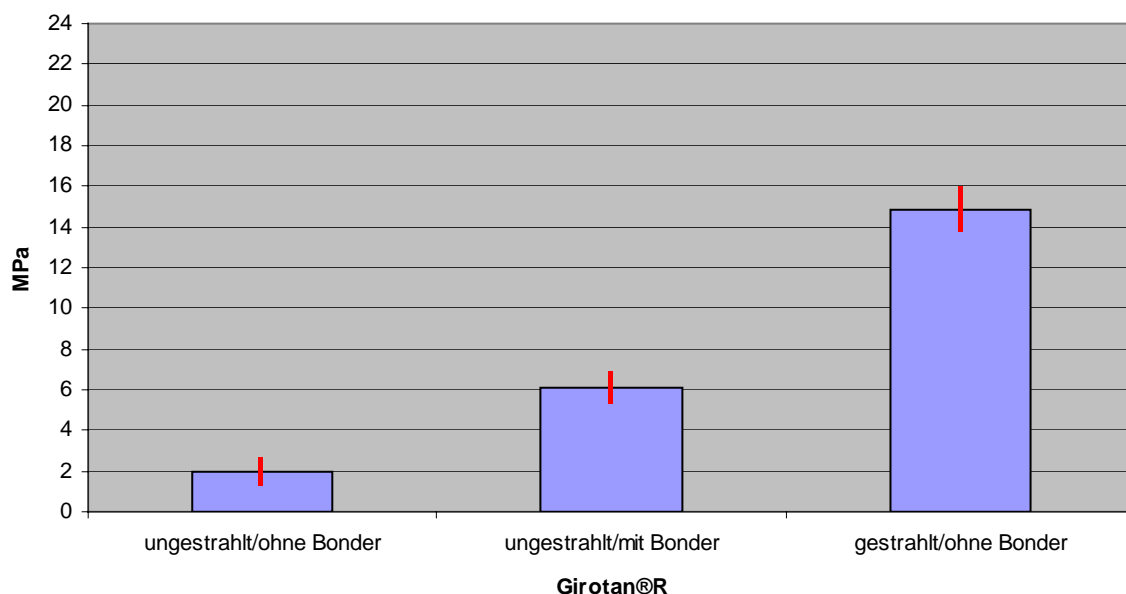


Abb. 33: Verbundhaftfestigkeit von Girotan®R mit Creation Ti® bei variiertter Oberflächenkonditionierung

Erkennbar ist in den Abbildungen, dass die Verbundhaftfestigkeit des Reintitans Girotan®R mit Creation Ti® unter Standardbedingungen mit 19,7 MPa in den Untersuchungsreihen einerseits nicht erreicht, andererseits aber auch übertroffen werden konnte.

Die Scherhaftfestigkeit nahm zwischen den Standardbedingungen und der gestrahlten aber bonderlosen Girotan®R-Oberfläche signifikant um zirka 25 Prozent ab.

Besonders die ungestrahlte bonderlose Metalloberfläche lag mit lediglich 2 MPa knapp 90% unter der Verbundfestigkeit der Referenzprüfkörper. Demgegenüber wurde durch Applikation des Creation Ti®-Bonders auf die ungestrahlte Titanoberfläche ein signifikanter Scherfestigkeitszuwachs von rund 200 Prozent auf 6,1 MPa gegenüber der ungestrahlten bonderlosen Oberfläche erreicht.

Bei Verwendung des Spezialbonders 1 ergab sich im Gegensatz zum Spezialbonder 2 eine signifikante Abnahme der Verbundhaftfestigkeit zwischen Girotan®R und der Verblendkeramik Creation Ti® im Vergleich zu den Standardbedingungen. Der genaue Wert ist mit rund 6 MPa zu beziffern.

Die Scherhaftfestigkeitswerte bei Verwendung des Rocatec™-Strahlmittels waren signifikant höher als bei den Referenzproben.

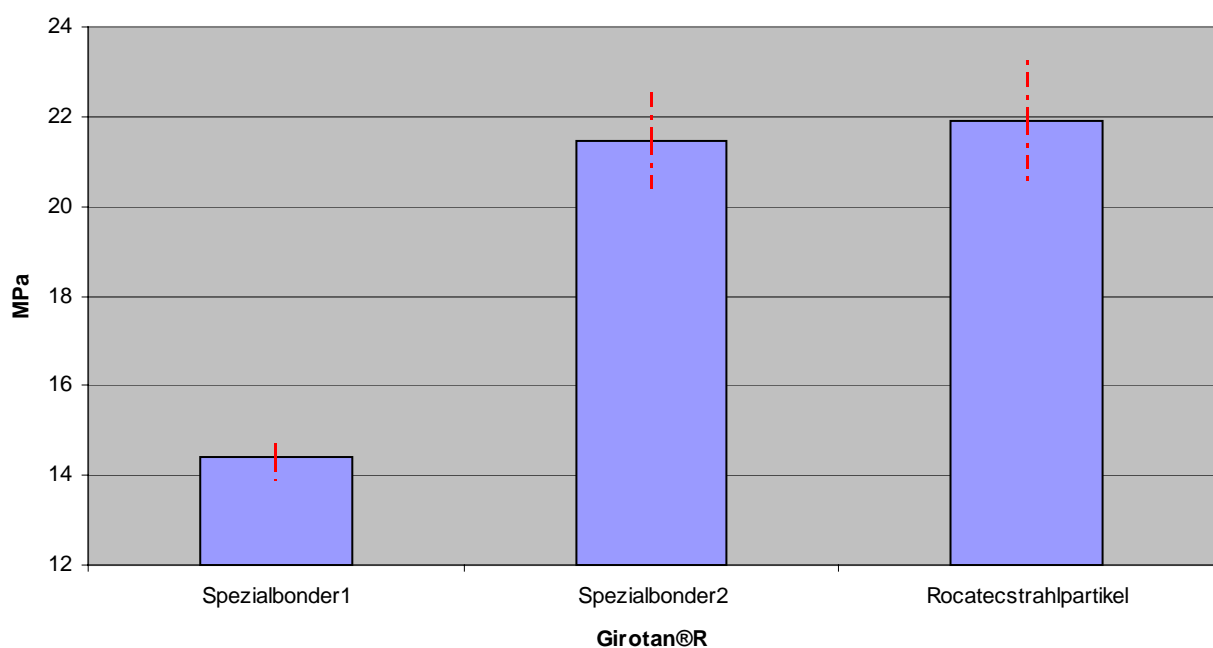


Abb. 34: Verbundhaftfestigkeit von Girotan®R mit Creation Ti® unter Verwendung der Spezialbonder und des Rocatec™-Strahlsandes

Die Auswertung der makroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Analysen erbrachte folgende Ergebnisse:

Außer dem Bruchtyp 2 (mehr als 2/3 der Bruchflächen zeigen Kohäsionsbrüche in der Keramik) ließen sich alle anderen Bruchtypen an den Girotan®R-Flächen feststellen. Die Tabelle 15 zeigt die prozentualen Anteile der jeweiligen Bruchtypen.

Tab. 15: Makroskopische und rasterelektronenmikroskopische Auswertung der Bruchflächen von Girotan®R mit Creation Ti® bei veränderter Titanoberfläche

Oberflächen- veränderung	ungestrahlt und bonderlos	ungestrahlt und gebondert	gestrahlt und bonderlos	Spezial- bonder 1	Spezial- bonder 2	Rocatec™- Strahlmittel
Kohäsionsbrüche in der Keramik (in %)	---	4	20	13	30	30
Kohäsionsbrüche im Bonder (in %)	---	---	---	22	---	---
Adhäsionsbrüche am Metall (in %)	100	96	80	65	70	70

Ebenso wie beim Bruch der ungestrahlten bonderlosen Girotan®L–Prüfkörper lagen auch beim Reintitan zu 100% Adhäsionsbrüche am Metall vor.

Im Unterschied dazu zeigten sich bezogen auf die Gesamtbruchfläche bei der ungestrahlten gebonderten Oberfläche zu 96% Adhäsionsbrüche am Metall und zu 4% Kohäsionsbrüche in der Keramik. Die Abbildung 35 zeigt die Girotan®R–Bruchfläche in vergrößerter Darstellung, der kleine Ausschnitt rechts zeigt Keramik- und Reintitanbestandteile.

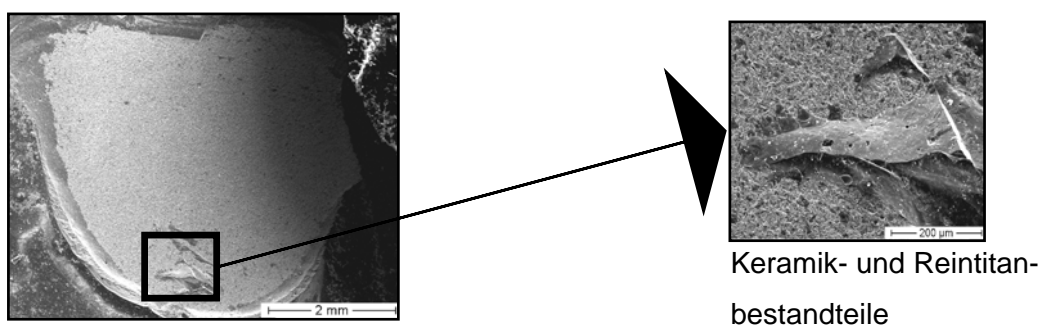
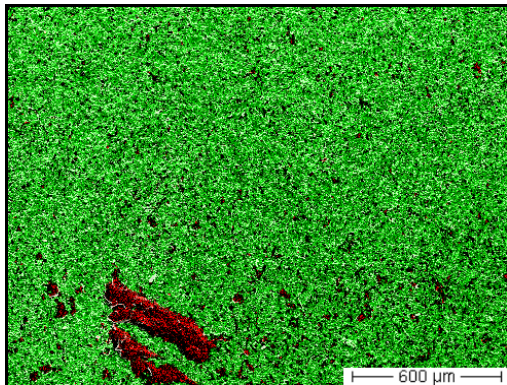
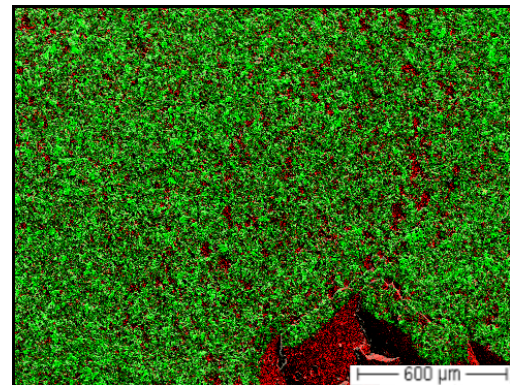


Abb. 35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Girotan®R-Bruchfläche

Zur Verdeutlichung der Bruchcharakteristik wurde auch hier ein Mapping angefertigt. Die Abbildung 36 zeigt das Mapping der Girotan®R–, Abbildung 37 das der kongruenten Keramik–Bruchfläche. Die für das rasterelektronenmikroskopische Mapping genutzten Leitelemente und deren farbliche Zuordnung sind in der Tabelle 16 ersichtlich.

Tab. 16: Hauptkomponente, Leitelement und farbliche Zuordnung beim Mappingverfahren

Hauptkomponente	Leitelement	Farbe
Metall	Titan	Grün
Metalloxid	Titanoxid	Hellgrün
Edelkorund	Aluminium	Weiß
Keramik	Silizium	Rot

**Abb. 36:** Mapping der Girotan®R-Bruchfläche**Abb. 37:** Mapping der Keramikbruchfläche

Die gestrahlte aber ungebonderte Oberfläche zeigte Kohäsionsbrüche in der Keramik zu 20% und Adhäsionsbrüche am Metall zu 80%.

Die makroskopische und rasterelektronenmikroskopische Auswertung der mit RocatecTM-Strahlmittel und Spezialbonder 2 behandelten Titanoberflächen wies eine identische Bruchcharakteristik auf, zirka 30% Kohäsionsbrüche in der Keramik und zu 70% Adhäsionsbrüche am Metall.

Ähnlich wie auch bei den Girotan®L-Prüfkörpern wurden bei Nutzung des Spezialbonders 1 Adhäsionsbrüche am Metall und Kohäsionsbrüche im Bonder als auch in der Keramik gefunden (Tab. 11).

6 Diskussion

6.1. Einleitung

Selten hat ein Restaurationswerkstoff zu solch konträren Diskussionen geführt wie Titan. Selbst bis zum Jahr 2000 wurden negative Äußerungen zu den technologischen Möglichkeiten veröffentlicht (Hopp et al. 2006).

Heute hingegen wird dieser alternative Werkstoff zunehmend in Form des unlegierten Titans sowie als Titanlegierung verwendet.

Zum einen kann sich der biokompatible und nicht allergenisierende Werkstoff durch stetige Verbesserung der Gusstechnologie, der Einführung reaktionsträger Einbettmassen und keramischer Bondermassen profilieren und einen festen Platz in der Zahnmedizin einnehmen, zum anderen führt auch die Gesundheitspolitik in der Bundesrepublik Deutschland zur verstärkten Nutzung dieses Materials (Hoffmann 2007, Hopp et al. 2006, Cramer von Clausbruch 2005, Lenz 2000, Wirz et al. 1994). Vor allem die Häufigkeit von Goldarbeiten geht im Dentallabor aus Gründen des Preis-Leistungsverhältnisses zugunsten von Titan zurück (Hostettler 2002).

Auch ermöglichen die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten von Titan, neben einer stetig steigenden Anzahl von Implantationen, die Reduktion verschiedener Metalle in der Mundhöhle. Orofaziale Rehabilitationen aus einem Metall sind denkbar.

Trotzdem soll angemerkt werden, dass auch die gegenwärtige Titangusstechnik nicht vollends ausgereift ist, nicht eindeutig erklärbare Gussfehler sind feststellbar.

Deshalb wird bei der alltäglichen Verarbeitung von Titan zur Herstellung von Kronen - und Brückenkonstruktionen vor allem die CAD/CAM-Technik genutzt (Hoffmann 2007).

Der anfangs wenig erfolgreiche und kritisierte Titan-Keramik-Verbund wird inzwischen besser bewertet. Durch materialgerechtes Vorgehen sind die Biege- und Verbundfestigkeit sowie die Bruchzähigkeit mit denen konventioneller Systeme vergleichbar (Praud 2004, Geis-Gerstorfer 2003, Yilmaz et al. 1999, Blume et al. 1998, Rinke et al. 1998, Marx et al. 1992, Küpper und Marx 1991, Sommer et al. 1991).

Auch zeigen neuere klinische Studien weitere Fortschritte bei Titanverblendkeramiken auf. Nach 12-monatiger Beobachtungszeit gefräster keramisch vollverblendeter Titanrestaurationen wurden ähnliche Defektraten wie bei

traditionellen Verblendkeramiken auf hochgoldhaltigen Gerüsten gefunden. Festigkeitsgrenzen werden nicht durch den Haftverbund zwischen Titan und Keramik, sondern vielmehr durch die Keramik gesetzt (Psoch et al. 2006).

6.2. Prüfverfahren

Zur Beurteilung der Belastbarkeit metallkeramischer Systeme stehen verschiedene Prüfmethoden zur Verfügung.

So werden Zugscher-, Biegescher-, Druckscher-, Schlag-, und Torsionsversuche unterschieden. Tabelle 17 gibt eine Übersicht.

Tab. 17: Prüfmethoden für den Metall–Keramik–Verbund

Zugscherbelastung	Wight, Baumann und Pelleu 1977; Sced und Mc Lean 1972; Anthony 1970; Shell und Nielson 1962
Biegescherbelastung	Schwarz, Lenz und Schwickerath 1988; Groll 1980; Lavine und Custer 1966; Wagner 1965
Druckscherbelastung	Chong und Beach 1980; Voss und Eichner 1978; Anusavice und Fairhurst 1976; Schmitz und Schulmeyer 1975; Civjan 1974; Voss 1969; Silver, Klein und Howard 1960
Schlagbelastung	Claus 1981; Ritze 1966; Silver, Klein und Howard 1960; Mathe 1933
Torsionsbelastung	Lenz 1990; Dorsch 1987; Carter 1975

Diese Prüfverfahren sollen eine reproduzierbare Mindestqualität von Verbundsystemen sicherstellen. Nach gründlicher Untersuchung ist vom Normausschuss Dental im DIN Deutsches Institut für Normung im Entwurf DIN 13927 der Biegeversuch nach Schwickerath 1990 zur Prüfung des Metall-Keramik-Verbundes vorgeschlagen wurden. Hierbei wird die durch die Bruchkraft auftretende Spannungsverteilung an der Grenzfläche Metall/Keramik in Abhängigkeit vom E-Modul der verwendeten Legierung berücksichtigt (DIN 13927, 1990).

Dadurch wird ein Vergleich der Biegescherfestigkeit unterschiedlicher Metall-Keramik–Systeme möglich (Walter 1994).

Um aber einen quantitativen Wert für die Haftung analog zu den beim Kauen hauptsächlich auftretenden Druck- und Scherkräften zu ermitteln (Traub 1995), wird der Schertest nach Schmitz und Schulmeyer favorisiert. Druckschertests ergeben mit ebener Grenzfläche zwischen Metall und Keramik eine relativ einheitliche Spannungsverteilung und sind die beste Methode zur Prüfung der Verbundfestigkeit (Anusavice 1984). Durch den eingesetzten Kunststoffblock wird eine gleichmäßige Kraftverteilung auf den Verbundbereich Metall/Keramik gewährleistet, die Entstehung frühzeitiger Spannungen in der keramischen Masse wird verhindert (Walter 1994).

Das Testverfahren nach Schmitz und Schulmeyer konnte jedoch keine Normierung erfahren.

Daher entschlossen wir uns für die Versuchsanordnung nach DIN EN ISO 10477, ein Verfahren zur Ermittlung der Druckscherfestigkeit für den Verbund von Kronen- und Brückenkunststoffen, dass viele Parallelen zum klinisch relevanten Prüfverfahren nach Schmitz und Schulmeyer besitzt (DIN EN ISO 10477, 2004). Vorteile dieses normierten Verfahrens sind neben der relativ einfachen Herstellung der Prüfkörper, die Reproduzierbarkeit der Prüfkörperherstellung und der Ergebnisse.

6.3. Ergebnisse

Als zahnmedizinischer Restauraionswerkstoff wird gegenwärtig neben dem 1989 eingeführten Reintitan auch die Titanlegierung Ti6Al7Nb genutzt.

Einige Autoren zweifeln an der Sinnhaftigkeit dieser alpha- und beta Legierungsform, sie beschreiben diesen Prothetikwerkstoff als überflüssig und nicht durchsetzungsfähig (Lindigkeit und Schneidenbanger 2006). Gründe liegen zum einen in der Abgabe von Niob- und Aluminiumionen und zum anderen im hohen Bearbeitungsaufwand (Lindigkeit 2005, Geis-Gerstorfer 2003). Darüber hinaus hat sich ein deutlich schlechteres Formfüllungs- und Ausfließverhalten im Gegensatz zum Reintitan gezeigt (Lindigkeit 2005). Wie schon erwähnt, empfiehlt die DGZMK außer hochgoldhaltigen und CoCr-Legierungen nur Reintitan als Legierungsauswahl (DGZMK 1999).

Doch neben werkstoffwissenschaftlichen Arbeiten befürworten gerade klinische Studien den Einsatz von Ti6Al7Nb (Böhm 2005, Lenz 2005, Geis-Gerstorfer 2003, Wolf et al. 2002, Rinke et al. 1998).

Vor allem durch bessere mechanische Eigenschaften kann ein breiterer Indikationsbereich abgedeckt werden (Cramer von Clausbruch 2005).

Die ästhetisch hochanspruchsvollen Titanverblendmaterialien sind nur für Reintitan, aber nicht für meisten Titanlegierungen freigegeben. In unseren Untersuchungen wurden jedoch signifikant höhere Verbundhaftfestigkeiten zwischen der Titanlegierung Girotan[®]L und der im Jahr 2003 eingeführten Verblendkeramik Creation Ti[®] gemessen als bei Nutzung des Reintitans Girotan[®]R. Andere Arbeiten hingegen sprechen von ähnlichen Scherhaftfestigkeitswerten von Reintitan und Titanlegierung zur Verbundkeramik (Lee 2004, Geis-Gerstorfer 2003, Blume et al. 1998). Durch die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung wurden bei den keramisch verblendeten Girotan[®]L Prüfkörpern bevorzugte Bruchverläufe in der Keramik und so ein festerer Verbund an der Grenzfläche Titan–Keramik festgestellt. Ebenso wie auch bei Böhm konnte durch EDX-Analysen eine aus Legierungs- und Keramikbestandteilen bestehende Reaktionsschicht nachgewiesen werden (Böhm 2005).

Als Gründe für die erhöhte Scherfestigkeit der Girotan[®]L–Keramik-Prüfkörper können die vergrößerte Druckspannung zwischen Keramik und Titanlegierung und der erhöhte Elastizitätsmodul von Girotan[®]L genannt werden.

Um eine optimale Verblendung zu gewährleisten, muss die Keramik immer unter Druckspannung stehen. Dies wird durch einen niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten der Keramik gegenüber dem Metall erreicht (Petzold und Pöschmann 1986). Der WAK von Girotan[®]L ist größer als der von Girotan[®]R und somit auch die Differenz zum WAK der Keramik. Eine erhöhte Druckspannung kann angenommen werden. Bei zu stark differierenden Koeffizienten hingegen bilden sich starke tangentielle Druckspannungen aus und erzeugen parallel zum Gerüst verlaufende Sprünge (Haase 2004). Diese wurden bei unseren Untersuchungen aber nicht festgestellt.

Auch bestimmt der Elastizitätsmodul des Metalls die Stabilität des metallkeramischen Systems mit. Bei gleicher Dimensionierung der Prüfkörper beruht der festigkeitssteigernde Einfluss des Metalls auf dem höheren Elastizitätsmodul (Schwickerath 1993). Der Elastizitätsmodul von Girotan[®]L ist zirka 15 GPa größer als der von Reintitan. In der Praxis kann so bei keramisch verblendetem Zahnersatz aus TiAl6Nb7 das Metallgerüst graziler gestaltet werden, ästhetisch hochwertigere Ergebnisse scheinen möglich.

Da es sich aber vorliegend um rein experimentelle Untersuchungen handelt, müssen vor allem weitere klinische Studien zum Titan–Keramik–Verbund abgewartet werden. Die Anzahl bisheriger klinischer Forschungen ist gering. So fand man in einer randomisierten Vergleichsstudie zwischen einer hochgoldhaltigen Legierung und kopiergefrästem Titan eine 84%-ige Überlebensrate der keramischen Verblendung von Titan (Walter et al. 1999). Bergman kontrollierte 44 keramisch verblendete kopiergefräste Titanrestaurationen nach einer Tragedauer von 60-78 Monaten und ermittelte eine Defektrate in der Keramik von 7% (Bergman et al. 1999). In einer anderen Studie zeigten nach einem Untersuchungszeitraum von 26-30 Monaten an 24 Patienten zwei von 44 Procera® Kronen eine Fraktur der Keramik. Die Überlebensrate der verblendeten kopiergefrästen Titanrestaurationen betrug 95,5% (Nilson et al. 1994). Zum Vergleich lag die Defektrate von Procera® Kronen bei einer anderen Arbeit noch bei 15% (Reppel et al. 1992).

Die zwingende keramische Verblendung des Titans stellt eine unumstrittene Voraussetzung für einen modernen Restaurationswerkstoff dar.

Dass der Verbund zwischen Titan und Keramik neben den allgemeinen Grundkriterien auch von den unterschiedlichen Keramikmassen und ihren Bondern abhängig ist, zeigen die von uns durchgeführten vergleichenden Untersuchungen von Creation Ti®, Triceram®, Vita®-Titankeramik und Tizian®.

Bei näherer Betrachtung der Keramiksysteme fällt einerseits auf, dass bis auf Tizian® alle angebotenen Massen einen Bonder nutzen. Andererseits sind auch Unterschiede in der Zusammensetzung zwischen Bonder und Opaker erkennbar.

Die Hauptbestandteile des Bonders von Triceram® und der Vita®-Titankeramik sind Silizium-, Aluminium- und Boroxid, die von Creation Ti® hingegen Bortrioxid, Lanthanum- und Strontiumoxid (Esprident 2006, Klema 2006, Vita 2002).

Erwähnt werden soll zudem der im Vergleich zu den anderen Keramiken sehr hohe Zinngehalt von Triceram®, dem ein positiver Effekt auf die Verbundfestigkeit des Titan-Keramik-Systems zugesprochen wird (Yamamoto 1986). In unseren Untersuchungen konnte dies nicht bestätigt werden - Triceram® wies mit 16,3 MPa die vergleichsweise geringste Scherhaftfestigkeit auf. Andere Autoren hingegen sprechen von optimalen Verbundwerten und guten klinischen Erfahrungen (Praud 2004, Wiedmann 2000). Des Weiteren ist bei Triceram® der Flussmittelanteil vor allem von NaO₂ hoch, wodurch die Sintertemperatur herabgesetzt wird – Triceram imponiert im Vergleich zu den Mitbewerbern durch die geringsten Brenntemperaturen

(Tinschert et al. 1995). Der geringe Kaliumanteil der Bondersysteme ist typisch für titankeramische Systeme, da so einerseits der Leuzitentwicklung entgegengewirkt und andererseits der WAK der Keramik dem des Titans angepasst werden kann (Tinschert et al. 1995).

Den größten Anteil aller Opakermassen stellen Silizium- und Aluminiumoxide dar, bei Creation Ti[®] sind weiterhin Zinnoxide enthalten. Demgegenüber enthalten Triceram[®] Lithiumoxide und Tizian[®] Kaliumoxide als weitere Hauptbestandteile. Boroxide lassen sich bei der Vita[®]-Titankeramik feststellen.

So kann festgehalten werden, dass nicht nur eine unterschiedliche Zusammensetzung der Keramikmassen, sondern auch weiterer Bestandteile der Systeme vorliegt. Verfeinerungen und Weiterentwicklungen der Keramiksyste me führten zu besseren Verbundfestigkeiten. Grenzflächenbrüche von 90% zwischen Metall und Keramik wie in den 90'iger Jahren des vergangenen Jahrhunderts konnte bei keinem der von uns untersuchten Titankeramiksyste me festgestellt werden (Küpper und Marx 1991).

Weiterhin zeigte sich bei der vergleichenden Untersuchung, dass bei allen Titankeramiken außer Triceram[®] der WAK des Bonders sowie Opakers gleich groß sind. Beim Triceramsyste m hingegen ist der WAK des Opakers um zirka $0,4 \cdot 10^{-6} / K$ kleiner als der des Bonders, eine Druckspannung innerhalb der Keramik soll so aufgebaut werden. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen belegten diese theoretischen Grundlagen – Triceram[®] wies von allen Titankeramiken die geringste Bruchhäufigkeit der Keramik, jedoch die häufigste zwischen Metall und Keramik auf. Um eine gezielte Anpassung der WAK von Keramik auf Titan zu erreichen, zeigen titankeramische Massen nahezu keine leuzithaltige Phase mehr auf (Tinschert et al. 1995). Auch wird bestätigt, dass der begrenzte Austausch der SiO₂-Glasmatrix gegen Netzwor kbildner mit kleinem WAK, wie B₂O₃, eine weitere Absenkung des WAK bewirkt (Tinschert et al. 1995). Mit einem Anteil von zirka 48% Bortrioxid im Bonder weist Creation Ti[®] einen besonders kleinen WAK auf.

Creation Ti[®] erzielte mit 24,5 MPa den höchsten Scherhaftfestigkeitswert gegenüber den anderen Systemen. Die Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Titan und Keramik war neben Tizian[®] am größten. Die dadurch erzeugte hohe Druckspannung manifestierte sich in einer zirka 60%-igen adhäsiven Bruchcharakteristik bezogen auf die Gesamtbruchfläche.

Die Aluminiumsilikatkeramik Tizian® erreichte trotz fehlendem reduzierendem Bonder eine beachtliche Scherhaftfestigkeit von zirka 18,8 MPa. Auch hier kann aufgrund der großen WAK-Differenz von einer großen Druckspannung der Keramik ausgegangen werden.

Die Vita®-Titankeramik imponierte durch eine mittlere Verbundhaftfestigkeit von 19,9 MPa und 45% Kohäsionsbrüche in der großschuppig abplatzenden Keramik. Auch andere Autoren bestätigen diese Zusammenhänge (Hopp et al. 2006).

Eine weitere Besonderheit der titankeramischen Massen stellt die geringe Brenntemperatur dar. Die Keramikmassen müssen bei weitaus niedrigeren Temperaturen als die üblichen Dentalkeramikmassen sinterbar sein, da sich Titan oberhalb von 882,5 °C von der hexagonalen alpha-Phase in die kubische beta-Phase umwandelt. Diese Gitterumwandlung beginnt sogar bereits ab 820 °C – ein spannungsfreies Aufsintern wird so in Frage gestellt (Küpper und Marx 1991).

Ab einer Temperatur von 882,5 °C kommt es zur intensiven Einlagerung von Sauerstoff und Stickstoff, was zu einer starken Versprödung des Titanwerkstoffs und zur Bildung einer für den Verbund zur Keramik minderbelastbaren Oxidschicht führt. Eine Sintertemperatur unter 850 °C wird gefordert (Yilmaz et al. 1999). Hopp et al. stellte bei 800 °C einen optimalen Haftverbund und eine optimale Ausbildung des Glasnetzwerkes der Verblendkeramik fest (Hopp et al. 2006). Die empfohlenen Brenntemperaturen der untersuchten Titankeramiken lagen annähernd zwischen 790-820 °C und sollen bestmögliche Voraussetzungen des Titan–Keramik–Verbundes bieten.

Um dem hochreaktiven Verhalten von Titan mit beispielsweise Oxiden oder Nitriten entgegenzuwirken, wird der Vakuumbrand für alle Systeme favorisiert (Kononen und Kivilathi 2001).

In diesem Zusammenhang sollte in unseren Untersuchungen die für die zahntechnische Verarbeitung bedeutende Brenntemperaturempfindlichkeit von Keramikmassen anhand von Creation Ti® untersucht werden. Sowohl die Abnahme als auch die Zunahme der vorgegebenen Brenntemperatur führte zum signifikanten Rückgang der Verbundhaftfestigkeit. Übereinstimmend mit anderen Autoren konnte durch EDAX-Untersuchung eine geringe Benetzung der Titanoberfläche mit keramischen Massen bei erniedrigter Brenntemperatur festgestellt werden – zunehmend ungenügend aufgeschmolzene Werkstoffbereiche wurden sichtbar (Eliades 1995). Auffällig ist die signifikant höhere Abnahme der Scherfestigkeit bei

Temperaturzunahme. Durch eine höhere Temperatur kommt es zur verstärkten Oxidbildung unterschiedlichster Stöchiometrie. Diese Oxidschicht führt mit wachsender Dicke zu einer geringeren Haftung (Hopp et al. 2006, Marx et al. 1992, Adachi et al. 1990). Manche Autoren hingegen konnten bei leicht erhöhter Brenntemperatur geringfügig höhere Verbundhaftfestigkeitswerte feststellen (Sommer et al. 1991)

Einerseits erhöht sich auf diesem Weg die Bruchzähigkeit der Grundmassen, andererseits entsteht aber ein glasartiger Charakter dieser Massen. Die Benetzungsfähigkeit der Dentinmassen nimmt ab (Marx et al. 1992). So wurde bei einer Brenntemperaturerhöhung von 50 °C bei jedem zweiten Prüfkörper ein Ablösen der Dentin- von der Grundmasse festgestellt (Sommer et al. 1991)

Rosi erkannte, dass grenzflächennahe Keramiksichten anfälliger gegenüber Temperaturabweichungen sind als oberflächlichere. Des Weiteren stellte er erst bei starken Temperaturabweichungen von etwa 40 °C ausgehend von der Standard-sintertemperatur gravierende Verbundverschlechterungen fest (Rosi 1995).

Im Gegensatz dazu konnten wir diesen Sachverhalt nicht bestätigen: so war schon eine signifikante Verringerung der Verbundhaftfestigkeit bei Ab- oder Zunahme der Brenntemperatur um 10 °C von der Ausgangsbrenntemperatur von 825 °C feststellbar.

Baumann merkte dazu an, dass sich bei Brenntemperaturabweichungen die WAK-Inkompatibilitäten und damit die Spannungen noch weiter vergrößern und den Titan–Keramik–Verbund negativ beeinflussen (Baumann 1992).

Durch die Variation der Brenntemperaturen von Creation Ti[®] konnte gezeigt werden, dass die laut Firmenangaben angegebene Brenntemperatur optimal ist.

Sehr wichtig ist die exakte Einhaltung aller weiteren Herstellerangaben, um optimale Ergebnisse bei der zahntechnischen Verarbeitung von Titankeramik zu erreichen. Hierbei ist vor allem auf die Eichung der Keramiköfen zu achten. So konnte man anhand untersuchter Keramikbrennöfen eine inhomogene und unzureichende Temperaturverteilung innerhalb der Brennkammer und eine Abweichung des Ist- vom tatsächlich eingegebenen Sollwert feststellen (Paarsch 2001). Auch bei dem von uns eingesetzten Ofen Gemini[®] 2 (Amann Girrbach) ergab die Auswertung des Hochsensorthermometers Differenzen – die Sollwerttemperatur wurde mit einem Defizit von ca. 10 °C nicht erreicht. Daher mussten wir die Sollwertbrenntemperatur um 10 °C erhöhen.

Auch andere Autoren erkannten diese Problematik, die negative Auswirkungen auf die Titan–Keramik-Verbundfestigkeit haben kann (Hopp et al. 2006, Lindemann 2001, Eliades 1995, Rosi 1995).

Analog der relativen Unkenntnis der genauen Mechanismen der Haftvermittlung zwischen herkömmlichen Aufbrennlegierungen und keramischen Massen existieren auch nur unvollständige Vorstellungen über die Bindung zwischen Titan und den entsprechenden keramischen Verblendmaterialien (Wehnert et al. 1998).

Fakt ist aber die mechanische Verzahnung: durch das Eindringen der Keramik in Oberflächenvertiefungen, Unterhöhungen und durch Einklemmen infolge von Druckkräften kann es zur Verzahnung und Haftung kommen (Petzold und Pöschmann 1986). Die große Relevanz dieser Bindungskräfte imponierte auch bei unseren Untersuchungen – sowohl die ungestrahlten, bonderlosen Girotan[®]L und R-, als auch die ungestrahlten, aber gebonderten Girotan[®] L und R-Werkstücke zeigten Scherfestigkeitswerte weit unterhalb der geforderten Norm. Auch war ein nahezu 100%-iger Adhäsionsbruch am oberflächenpolierten Metall festzustellen.

Schon 1982 erkannte man, dass die Verbundhaftfestigkeit unabhängig vom Legierungstyp und der thermischen Vorbehandlung der Prüfkörper bei sandgestrahlten Proben die höchsten Werte erzielte (Freesmeyer und Lindemann 1982). Erst dann folgten die mit Hartmetallfräsern und Keramiksteinen bearbeiteten Prüfkörper. Auch andere Autoren stellen bei korundgestrahlten im Vergleich zu elektrolytisch behandelten Titangerüsten höhere Verbundwerte fest (Kononen und Kivilathi 1994). Von einer bis zu 2,5 fachen Erhöhung der wirksamen Haftfläche durch oberflächliches Aufrauen der Metallfläche durch Korundstrahlen sprechen weitere Verfasser (Musil und Tiller 1985). Die Problematik der sich beim Gussvorgang bildenden alpha-case wurde bereits erwähnt. Durch diese Reaktionszone wird die notwendige Infiltration der keramischen Massen verhindert (Bischoff 1997). Signifikante Unterschiede der Verbundhaftfestigkeit zwischen alpha-case-freien und alpha-case-belassenen Metalloberflächen liegen vor (Tesch et al. 1993). Auch hier stellt der Abstrahlprozess zur Erzielung einer alpha-case-freien Titanoberfläche ein mögliches Verfahren des mechanischen Abtrags dar (Bischoff 1997). Durch konsequentes Entfernen dieser zirka 100-200 µm dicken Schicht von der Titanoberfläche werden 45% höhere Scherverbundwerte erzielt (Böning und Walter 1991). Auch andere Autoren sprechen von einer regelrechten Notwendigkeit des Korundstrahlens vor der keramischen Verblendung (Jäger und Jungo 1997).

Durch den Strahlprozess wird neben einer Verbesserung der Benetzbarkeit auch eine Veränderung der Oberflächenzusammensetzung der Legierung unter dem Einfluss von Korundkristallen bewirkt (Musil und Tiller 1985). Weitere Arbeiten bestätigen diesen Zusammenhang: Al_2O_3 präsentiert sich nach dem Korundstrahlprozess auf der Titanoberfläche (Papadopoulos et al. 1999, Darvell et al. 1995). Da sich die WAK der Al_2O_3 -Partikel und der Titankeramik ähneln, werden weniger Spannungszustände zwischen Titan und Keramik angenommen (Hopp et al. 2006). In unserer Arbeit konnte durch konsequentes Korundstrahlen der Girotan[®]L-Probekörper trotz fehlender Bonderapplikation 85% der Verbundhaftfestigkeit bei Standardbedingungen erreicht werden, bei den Girotan[®]R-Werkstücken hingegen nur 75%.

Mikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Betrachtungen der Bruchflächen zeigten, dass beim Reintitan Girotan[®]R zirka 13% mehr Adhäsionsbrüche am Metall vorlagen. Dem Verbund beeinflussendem Bonder obliegt beim Reintitan so eine größere Bedeutung als bei der Titanlegierung. Die Wirkung des Korundstrahlens als tribochemisches Verfahren ist neben der Korngröße auch vom Strahldruck abhängig. Durch Reduktion des Druckes von 3 auf 1,5 bar wurde ein signifikanter Unterschied um minus 5 MPa zum Girotan[®]L-Prüfkörper unter Standardbedingungen festgestellt. Außerdem verschob sich der adhäsive Bruchverlauf an der Metalloberfläche zu Ungunsten des kohäsiven in der Keramik im Vergleich zu den Regelbedingungen, das heißt der Verbund zwischen Titan und Keramik war schwächer. Auch andere untersuchte Systeme verzeichnen ein Ansteigen der Abscherkräfte durch steigenden Strahldruck (Hopp et al. 2006). Weiter ist der Durchmesser der Korundpartikel von Bedeutung. Durch Vergrößerung des Strahlgutes werden zunehmende Haftfestigkeitswerte zwischen Metall und Keramik erzielt (Hopp et al. 2006, Papadopoulos et al. 1999, Rammelsberg et al. 1998). Begrenzt wird dieser Zusammenhang durch die Abnahme der Benetzbarkeit der Metalloberfläche bei großen Partikeldurchmessern. Forscher erkannten, dass durch Abstrahlen mit Korund 400 µm eine schlechtere Benetzbarkeit als bei 250 µm zu verzeichnen ist (Musil und Tiller 1985). Die Benetzbarkeit der Metalloberfläche durch die schmelzflüssige Keramik stellt aber eine Grundvoraussetzung für eine gute Haftung dar (Petzold und Pöschmann 1986).

Autoren empfehlen die Nutzung von Strahlgut der Körnung 125-250 µm bei einem Druck von 2-3 bar (Lindigkeit 2002a, Klapper und Gehre 1998).

Ein weiterer Aspekt der Untersuchungen stellte die Oberflächenkonditionierung der Titanoberfläche mit dem Rocatecsystem dar. Durch die hohe Aufprallenergie der aluminium- und siliziumoxidhaltigen Partikel des Rocatec-Plus soll die Metalloberfläche mit einer keramischen Schicht überzogen werden (Pfeiffer et al. 1994). Diese Schicht ist durch Sauerstoffbrücken mit dem Metallunterbau verbunden (Bischoff 1997). Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass durch einen einfachen Korundstrahlprozess in einem Schritt gleichzeitig eine Aufrauung, Aktivierung und Beschichtung der Metalloberfläche erfolgt (Gbureck und Thull 2004). Arlom erzielte bei eigenen Untersuchungen durch Anwendung des Rocatecsystems die höchsten Mittelwerte der Verbundhaftfestigkeiten. Als Ursache beschreibt er die Versiegelung gussbedingter luftgefüllter Porositäten auf der Titanoberfläche, die bei keramischen Bränden stark expandieren und so den Metall–Keramik–Verbund schwächen (Arlom 1998). Auch andere Autoren können durch Nutzung von RocatecTM Verbundsteigerungen für getestete Keramiksysteme nachweisen (Rammelsberg et al. 1998). Demgegenüber wird diese Beziehung durch Müller und Spieckermann nicht bestätigt – an 3 getesteten Metallen ließen sich keine eindeutigen Steigerungen der Scherfestigkeitswerte feststellen (Müller und Spieckermann 2001). In den vorliegenden Untersuchungen wurde ersichtlich, dass durch Rocateckonditionierung sowohl der Titanlegierung Girotan[®]L, als auch des Reintitans Girotan[®]R keine signifikante Abnahme der Verbundfestigkeitswerte im Vergleich zum geforderten Korundstrahlsand vorlag. Die Reintitanprüfkörper imponierten sogar mit einem signifikanten Scherfestigkeitszuwachs von rund 2 MPa gegenüber den Standardbedingungen. Für die positive Wirkung der RocatecTM–Beschichtung bei Girotan[®]R kann aus unserer Sicht die verstärkte Einlagerung von Aluminium und Silizium in das Kristallgitter angenommen werden. Das Reintitan Girotan[®]R zeigt eine wesentlich geringere Vickershärte auf, das Eindringen der hochbeschleunigten Strahlpartikel erscheint vereinfacht und die Anzahl an wirksamen zusätzlichen Bindungen zur Verblendkeramik erhöht.

Titan zeichnet sich durch eine erhebliche chemische Reaktivität aus, gerade durch die hohe Sauerstoffaffinität entstehen auf der Titanoberfläche innerhalb kürzester Zeit oxidische Deckschichten (Lenz 2000, Lenz 1999). Die insbesondere bei thermischer Belastung auftretenden Reaktionen führen zu einer Versprödung und Aufhärtung oberflächlicher Titanschichten und sind als Schwachpunkt der

Verbundhaftfestigkeit zwischen Titan und Keramik anzusehen (Bauer und Brauner 2003).

Die Bindungsenergien zwischen den ungelösten TiO_x -Molekülen der Oxidschicht sind sehr gering und gelten als Sollbruchstelle des Titan–Keramik–Verbundes (Bischoff 1997). Als nötigen Sauerstofflieferant vermutet man keramische Bestandteile, so gerade Siliziumoxid als Hauptbestandteil vieler Bondersysteme (Wehnert et al. 1998, Adachi et al. 1990). Daraus ergibt sich die Forderung an Verblendkeramiken für Titan, entstehende Oxide zu lösen, in die Glasmatrix einzubauen und eine weitere Oxidbildung zu verhindern (Hopp et al. 2006). Eine bedeutende Rolle wird dabei dem Bonder zugeschrieben. Dieser versiegelt und schützt die Titanoberfläche vor weiterem Sauerstoffzutritt und verhindert den Aufbau einer dickeren Oxidschicht (Praud 2004). Der Bonder ist somit ein wichtiges Bindeglied zwischen dem Titan und der Titankeramik, der zudem durch eine helle Farbe möglichst ästhetische Vorteile bringen soll (Lindigkeit 2000). Diesen Anspruch konnte bei den von uns untersuchten Systemen nur Triceram[®] erfüllen, alle anderen Titankeramiken imponierten nach dem Bonderbrand durch einen schwarzen Glanz. Die ausgezeichnete Gerüstabdeckung des Triceram[®]-Bonders führte bei unserer Studie zu der Frage, ob durch zweimaliges Auftragen dieses Pulver-Flüssigkeits-Systems neben einer vollendeten Ästhetik die Verbundwerte negativ beeinflusst werden. Untersucht wurde dies an der für geänderte Verarbeitungsparameter untersuchten Titanlegierung Girotan[®]L mit Creation Ti[®]. Die Problematik lässt sich jedoch schlüssig auf das Triceramsystem übertragen. Bei beiden Variationen der Bonderapplikation lagen geringere Verbundfestigkeitswerte vor. Doch nach zweimaligem vollständigem Bonderbrand war die Abnahme signifikant 14 Prozent höher als die der zweiten Messreihe, wo nach dem ersten Bonderauftrag und Brand ein zweiter Auftrag mit einem anschließenden einminütigen Sintern bei 450 °C erfolgte. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung ergab bei Messreihe 1 zu 75% Kohäsionsbrüche im Bonder. Demgegenüber betrug der Anteil bei Variante 2 nur zirka 5 Prozent. Vermutlich führen Verdampfungsvorgänge beim einminütigen Sinterprozess zur Verringerung der Schichtdicke des zweiten Bonderauftrages. Der Einfluss der Bonderdicke auf den Titan–Keramik–Verbund muss als sehr relevant angesehen werden. Eine um mehrere Nanometer ansteigende Zwischenschicht wirkt sich nachteilig aus und muss unter allen Umständen vermieden werden.

Empfehlungen der Hersteller unterstützen diesen Zusammenhang. (Creation WilliGeller 2005, Esprident 2005, Vita 2002)

Erfolgt die Applikation regelrecht sind die Vorteile moderner Bondersysteme klar ersichtlich: sowohl bei den Girotan[®]L- als auch Girotan[®]R-Prüfkörpern wurde ein signifikanter Zuwachs der Scherhaftfestigkeit ermittelt. Auch andere Autoren verglichen die Verbundhaftfestigkeiten zwischen gebonderten und ungebonderten Titanoberflächen und fanden eine Zunahme an Haftfestigkeit (Gilbert et al. 1994).

Lenz beschreibt nach experimentellen Untersuchungen, dass aktuelle Bonder die Bildung der Oxidschicht verhindern beziehungsweise stark einschränken (Lenz 1999).

Eine oberflächenpolierte, gebonderte Titanoberfläche erreichte aber in unserer Studie maximal Verbundwerte von geringen 6 MPa. Entscheidend ist die Kombination mit oberflächenvergrößernden Verfahren. Erst die sandgestrahlte und gebonderte Titanoberfläche kann Normwerte und kohäsive Bruchverläufe von bis zu 40% in der Keramik erreichen. Wie schon erwähnt, hat die Zusammensetzung des Bonders Einfluss auf die Scherhaftfestigkeit. Creation Ti[®] erzielte mit dem auf Bor-, Lanthanum- und Strontiumoxiden aufgebautem Bonder die höchsten Verbundhaftfestigkeiten. Diese Bonder scheinen im Gegensatz zu den siliziumoxidhaltigen Bondern der anderen Titankeramiken thermodynamisch stabiler zu sein und fungieren nicht als Sauerstoffdonator. Hervorgehoben werden müssen hierbei die außergewöhnlich hohen Haftfestigkeitswerte der bonderlosen Aluminiumsilikatkeramik Tizian[®]. Dieses System zeichnet sich einerseits durch die höchste Brenntemperatur, andererseits auch durch einen verzögerten Vakuumstart von 50 °C gegenüber dem Brenntemperaturstart aus, weshalb eine verstärkte Ausbildung der verbundschwächenden Oxidschicht anzunehmen wäre. Scheinbar bewirkt die spezifische Zusammensetzung und die ausgebildete Gefügestruktur des Opakers eine Versiegelung der Titanoberfläche. Er übernimmt die Aufgabe des Bonders. Ebenso spielt die aufgrund der großen WAK-Differenz zwischen Titan und Keramik enorme Druckspannung der Keramik eine dominante Rolle.

Die geforderte maximale Brenntemperatur des Bonders von 800 °C zur Vermeidung einer Gefügeänderung im Metall kann nicht bestätigt werden (Lindigkeit 2000): Creation Ti[®] erreichte trotz einer Brenntemperatur von 810 °C die höchsten Scherfestigkeitswerte.

Eine Verbesserung der Verbundhaftfestigkeit durch den eigenen experimentellen Mischbinder aus Titan- und Zirkoniumoxid war bei Girotan®L und R nicht festzustellen, dagegen signifikant geringere Haftwerte sowie vermehrte Brüche im Binder.

Die Scherhaftfestigkeit bei Verwendung eines reinen Zirkoniumoxidbinders bei Girotan®L und R ergab hingegen keine signifikante Abnahme im Vergleich zu den Standardbedingungen.

Der Zirkoniumoxidbinder erbrachte in unseren Analysen sogar um zirka 7 MPa signifikant höhere Verbundfestigkeiten gegenüber dem verwendeten Mischbinder. Der höhere Anteil des hydrolyseunempfindlicheren Zirkoniumoxids im Gegensatz zum Mischbinder scheint die unterschiedlichen thermischen Expansionen von Titan und Keramik besser auszugleichen. Durch den Keramikcharakter des Zirkoniumoxids könnte auch ein verbesserter Verschmelzungsprozess zwischen Binder und Opaker beim Sintern diskutiert werden.

Einige Autoren halten eine gleichmäßig dünne Binderapplikation für schwierig. Des Weiteren vermuten sie Störstellen des Titan–Keramik-Verbundes durch die Kontraktion des Binders beim Sintern (Koke et al. 1999).

So empfehlen Forscher auf einen Verzicht der Binderapplikation und stattdessen durch Ionenimplantation eine 50 nm starke SiO₂-Schicht auf dem Titan (Krause 2001, Wehnert et al. 1998). Trotzdem hat sich dieses System am Markt nicht durchsetzen können, da die erzielten Ergebnisse nicht überzeugend und der gerätetechnische Aufwand zu hoch waren (Hopp et al. 2006).

Ein weiteres Konzept stellte die Siliziumnitritbeschichtung der Titanoberfläche dar. Sie wird jedoch aufgrund verbundschwächender Eigenschaften abgelehnt (Krause 2001). Auch die sporadisch wiederkehrende Beschichtung einer Titanoberfläche mit Goldbondern erbrachte klinisch inakzeptable Haftwerte von 2-5 MPa (Hopp et al. 2006). Eine andere Methode der Oberflächenkonditionierung stellt das Mikrostrahlen dar. Dabei führt die Kombination eines abrasiven Strahlmittels mit Mikrostrahlkugeln zu einer Reduktion der alpha-case und Verdichtung der Metalloberfläche ohne Deformationen des tiefer liegenden Gefüges (Lenz et al. 2000)

Allerdings wiesen unabhängig vom genutzten Keramiksistem die durch Mikrostrahlen konditionierten Titanoberflächen im Gegensatz zu konventionell sandgestrahlten reduzierte Haftfestigkeiten auf (Gürtler 2004). Vermutet wird eine Verringerung der mechanischen Retentionsmöglichkeiten durch Reduktion der

Metallflächenrauigkeit. (Gürtler 2004) Dies bestätigt auch unsere Erkenntnis, dass die mechanische Verbundkomponente von höchster Wichtigkeit ist.

6.4. Fehleranalyse

Alle von der Dentalfirma Girrbach bereit gestellten oberflächenpolierten Titanplättchen unterlagen einem industriellen Herstellungsprozess, waren alpha-case-frei und wiesen identische Abmessungen auf. Eine Kontrolle der Prüfkörper mit einem Messschieber ergab, dass alle Titankörper die geforderten Normgrößen von (20 ± 1) mm x (10 ± 1) mm x $(2 \pm 0,5)$ mm erfüllten. Die Oberflächenkonditionierung sowie der Keramikauftrag erfolgten nach Herstellerangaben. Trotzdem müssen bei der Prüfkörperherstellung methodische Abweichungen eingeräumt werden. So bestehen beispielsweise Fehlermöglichkeiten bei der exakten Einhaltung des Strahlwinkels und -abstandes; durch ihre unbeabsichtigte Variation können unterschiedliche Oberflächenprofile entstehen. Des Weiteren führen ungleichmäßige Schichtdicken der keramischen Massen zu Streuungen der Ergebnisse.

Die Scherhaftfestigkeit zwischen Titan und Keramik wird wesentlich von der Brenntemperatur bestimmt.

Die in Höhe der Probekörper ermittelte Temperaturdifferenz zwischen Soll- und Istwert betrug in unseren Untersuchungen stattliche 10 °C. Mögliche Ursachen sind in den großvolumigen Probekörpern und der daraus resultierenden erhöhten Wärmeaufnahme sowie der bereits erwähnten inhomogenen und unzureichenden Temperaturführung von Keramikbrennöfen zu sehen. Durch eine Sollwerttemperaturverschiebung von 10 °C sowie eine gleichmäßige Prüfkörper-anzahl von 6 Stück in der Brennkammer wurden die Fehlermöglichkeiten relativiert und die vom Hersteller geforderte Oberflächenqualität erreicht.

Neu in dieser Arbeit ist die Prüfung des Titan-Keramik-Verbundes anhand der DIN EN ISO 10477. Dadurch lag bis dato keine weitere Studie als Vergleich vor.

Bezüge ergeben sich aber zum Metall–Kunststoff–Verbund. Ein weiterer Diskussionspunkt ist die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung. Bei der Identifizierung von Elementen können durch die schlechte Energieauflösung von EDX-Spektrometern Peaküberlagerungen auftreten. Wenn nah beieinander liegende Linien nicht voneinander getrennt werden können, ist eine eindeutige Elementidentifizierung nicht möglich.

Zur Ermittlung der quantitativen Analyse der Bruchflächen diene die Methode der Anregung aller enthaltenen Elemente. Hierbei werden alle Peakintegrale gemessen und die Summe automatisch auf 100% normiert. Wie oben erläutert, können nicht alle vorhandenen Elemente zur Auswertung herangezogen werden.

Das Ergebnis der quantitativen Analyse wird verändert, da die Normierung zur erhöhten Elementkonzentration führt (Jörg 1991). Einer genauesten quantitativen Analyse der Proben sind so Grenzen gesetzt.

Deshalb wurde das Mappingverfahren zur Gewinnung von Elementverteilungsbildern mit eindeutig identifizierbaren Peakintegralen zur Charakterisierung des Bruchflächenverlaufs angewandt (Hilpert 2006).

Doch auch hierbei müssen durch die vorgegebene Form des EDX-Rasters Einschränkungen bei der Bruchflächenanalyse eingeräumt werden – eine strikteste Markierung der Bruchgrenzen war nicht möglich.

7 Schlussfolgerungen

1. Die Ti6Al7Nb-Legierung Girotan[®]L (Amann Girrbach, Deutschland) imponiert durch eine höhere Verbundhaftfestigkeit zur aufgetragenen Keramikmasse Creation Ti[®] (WilliGeller Creation Ti[®], Schweiz) im Vergleich zum Reintitan Girotan[®]R (Titangrad 2).
2. Die Titankeramik Creation Ti[®] (WilliGeller Creation Ti[®], Schweiz) beeindruckt durch die höchsten Scherhaftfestigkeitswerte zur Titanlegierung gegenüber den direkt konkurrierenden Verblendkeramikmassen Vita[®]-Titankeramik (Vita Zahnfabrik, Deutschland), Tizian[®] (Schütz-Dental, Deutschland) und Triceram[®] (Esprident, Deutschland).
3. Die Toleranzfähigkeit moderner Titan-Keramik-Systeme ist sehr gering. Für einen Erfolg versprechenden Titan-Keramik-Verbund ist eine sorgfältige zahntechnische Verarbeitung unumgänglich, kleinste Abweichungen der vom Hersteller angegebenen Verarbeitungsparameter führen meist zu einer signifikanten Abnahme der Scherhaftfestigkeit.
 - 3.1. Die geforderte Brenntemperatur unter 850 °C wird von allen untersuchten Titankeramikmassen eingehalten. Jedoch führt jede minimale Abweichung der vom Hersteller vorgegebenen optimalen Sintertemperatur zu einer erheblichen Abnahme der Verbundhaftfestigkeit zwischen Titanprüfkörper und aufgetragener Keramik. Die Kontrolle des exakten Temperaturgradienten innerhalb der Brennkammer moderner Sinteröfen ist immer noch erforderlich.
 - 3.2. Beinhaltet das genutzte Titankeramiksystem einen Bonder, führt nur der gleichmäßige einmalige dünne Auftrag zu höheren Scherhaftfestigkeitswerten zwischen dem Titankörper und der aufgesinterten Keramik. Die gestrahlte, aber ungebonderte zeigt stets geringere Verbundhaftfestigkeitswerte gegenüber der gestrahlten und gebonderten Metalloberfläche.
 - 3.3. Jede geringfügige Verminderung des Strahlendrucks korreliert mit der signifikanten Abnahme der Verbundhaftfestigkeit.

4. Auch moderne Titan-Keramik-Systeme imponieren durch überwiegende Grenzflächenbrüche zwischen Titan und aufgetragener Keramik, haftverbessernde Optimierungen sind notwendig.

- 4.1. Die größte Relevanz für den Titan–Keramik–Verbund ist neben der Entfernung der alpha-case die mechanische Verzahnung. Erst durch Oberflächenkonditionierungen der Titanoberfläche mit Korundstrahlung beziehungsweise RocatecTM-Strahlpartikeln sind klinisch bedeutsame Scherhaftfestigkeitswerte erreichbar.

Die kontroverse Diskussion über den Effekt der RocatecTM-Strahlpartikel wird auch in unseren Analysen bestätigt. Die Scherhaftfestigkeit konnte durch Nutzung dieses tribochemischen Verfahrens gegenüber einer korundgestrahlten Oberfläche beim Reintitan Girotan[®]R gesteigert werden, bei der Titanlegierung Girotan[®]L jedoch nicht.

- 4.2. Des Weiteren hat die genaue Zusammensetzung der Verblendkeramik einen großen Einfluss auf den Metall-Keramik-Verbund.

Zum einen können auch bonderfreie Titankeramikmassen, wie bei unseren Untersuchungen Tizian[®], ähnliche Verbundhaftfestigkeitswerte wie konventionelle Titanverblendkeramiken erreichen. Zum anderen imponiert der auf Strontium- und Lanthanumoxiden basierende und thermodynamisch stabilere Bonder von Creation[®] Ti mit den höchsten Scherhaftfestigkeitswerten gegenüber den siliziumoxidhaltigen Bondern der Mitbewerber.

Auch zeigen die Untersuchungen, dass Zirkoniumoxid aufgrund des keramischen Charakters und unempfindlichen Oxids als Bonder empfohlen werden kann.

8 Literaturverzeichnis

1. 3M ESPE (2001) Rocatec™ Verbundsystem. Scientific Affairs 12:1-25
2. Adachi M., Mackert J., Parry E., Fairhurst C. (1990) Oxide Adherence and Porcelain Bonding to Titanium and Ti6Al7Nb Alloy. J Dent Res 69:1230-1235
3. Amann Girrbach (2005) Girotan Produktbeschreibung. Amann Girrbach GmbH (Hrsg.), Pforzheim
4. Andre M., Güney H., Schwarze T., Geurtsen W. (1997) Untersuchungen zur Fräsbarkeit und Polierbarkeit von gegossenem und unlegiertem Titan. Dtsch Zahnärztl Z 52:215-218
5. Anonymus (2004) Neuartiger Titan–Keramik–Bonder. Zahntechnik Zeitung 7:12
6. Anusavice, K.J. (1984) Effect of Metal Design on Marginal Distortion of Metal–Ceramic–Crowns. J Dent Res 63:1327-1331
7. Arlom, R. (1998) Untersuchung des Einflusses modifizierter Oberflächen auf die Verbundfestigkeit einer Kobalt-Chrom-Legierung mit Keramik sowie von Reintitan mit Titankeramik. Zahnmed Diss FU Berlin
8. Atsü S., Berksun S. (2000) Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmospheres. J Prosthet Dent 84:567-574
9. Augtum M., Schädlich-Stubenrauch J., Sahm P. (1992) Untersuchungen zur Oberflächenbeschaffenheit von gegossenem Titan. Dtsch Zahnärztl Z 47:505-507
10. Bauer H., Brauner H. (2003) Titan–gefräst oder gegossen? Dtsch Zahnärztl Z 58:165-168
11. Baumann, W. (1992) Bruchmechanische Haftfestigkeitsbestimmung von Verblendmetallkeramik auf Titan. Zahnmed Diss Univ Aachen

12. Bennani V., Perrin M., Serre D. (2001) How should titanium be processed: cast or milled? In: Proceedings of the 5th Symposium on Titanium in Dentistry. Chiba
13. Bergman B., Nilson H., Andersson M. (1999) A longitudinal Study of Procera Ceramic-Veneered Titanium Copings. Int J Prosthodont 12:135-139
14. Bergmann, W. (1989) Werkstofftechnik (Teil 1 und 2). Hanser, München
15. Bischoff, H. (1997) Verblendfähigkeit gegossenen Titans. In: Wirz J. und Bischoff H. (Hrsg.): Titan in der Zahnheilkunde Quintessenz, Berlin S.170-194
16. Blume A., Raser R., Lenz E., Dietz W. (1998) Eine experimentelle Wertung des Titan–Keramik–Verbundes. Quintessenz Zahntech 24:1143-1149
17. Böhm, B.T. (2005) Klinische Verlaufsstudie zur Verbundfestigkeit von keramisch verblendeten TiAl6Nb7-Kronen und -Brücken. Zahnmed Diss Univ Tübingen
18. Böning K., Walter M. (1991) Metall–Keramik–Verbund von gegossenem Titan. Dtsch Zahnärztl Z 46:750-753
19. Bothe R., Beaton L., Davenport H. (1940) Reaction to multiple metallic implants. Surg Gyn and Obstet 71:598-602
20. Brånemark P., Breine U., Adell R., Hansson B., Lindstrom H., Ohlssen A. (1969) Intraosseus anchorage of dental protheses. Scan J Plast Reconstr Surg 3:81-83
21. Brauner, H. (1988) Ein Beitrag zum Korrosionsverhalten von NEM–Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z 43:424-428
22. Brauner, H. (1991) Korrosions- und Verschleißschuttschichten aus Titanitrid. Vortrag, Tagung der AG Dentale Technologie in Sindelfingen
23. Brauner, H. (1992) Titan als Dentalwerkstoff–eine Standortbestimmung. Quintessenz Zahntech 18:221-239

24. Breustedt A., Lenz E. (1978) Metallkeramik. In: Breustedt A., Lenz E. (Hrsg.): Stomatologische Werkstoffkunde. Johann Ambrosius Barth, Leipzig
25. BZÄK (Bundeszahnärztekammer) und KZÄV (kassenzahnärztliche Vereinigung) (Hrsg.): Das Dental Vademekum. Ausgabe 9 (2007/08) Deutscher Zahnärzterverlag, Köln
26. Claus, H. (1980) Werkstoffkundliche Grundlagen der Dentalkeramik. Dent Lab 10:1743-1750
27. Claus, H. (1981) Dreistoffsystem–Diagramm In: Die Bedeutung des Leuzits für die Dentalkeramik. ZWR 90:44-46
28. Claus, H. (1985) Viele Faktoren haben einen positiven Einfluss auf die Haftung von Dentalkeramik. Dent Lab 33:897-900
29. Claus, H. (1990) Das Gefüge und Mikrogefüge der Dentalkeramik in Abhängigkeit von den Brennbedingungen. Quintessenz Zahntech 16:1479-1495
30. Cramer von Clausbruch, S. (2005) Titanwerkstoffe–ein Vergleich. Quintessenz Zahntech 31:1208-1221
31. Creation WilliGeller (2005) Creation Ti[®] Verarbeitungsanleitung. Creation WilliGeller International AG (Hrsg.), Baar
32. Darvell B., Samman N., Luk W., Clark R., Tideman H. (1995) Contamination of titanium castings by aluminium oxide blasting. J Dent 23:319-322
33. Derand T., Hero H. (1992) Bond strength of porcelain on cast vs. wrought titanium. Scand J Dent Res 100:184-188
34. Derand, T. (1995) Porcelain bond to laser-welded titanium surfaces. Dent Mater 11(2):93-95
35. DGZMK (1999) Metalle im Mund, Patienteninformationen der DGZMK. S.11-12

36. Dietzel, A. (1981) Emaillierung. Springer, Berlin

37. DIN 13927 (1990) Metall–Keramik–System.
Beuth, Berlin

38. DIN EN 29333 (1992) Dentallote.
Beuth, Berlin

39. DIN EN ISO 1562 (1995) Dental–Goldgusslegierungen.
Beuth, Berlin

40. DIN EN ISO 8891 (1995) Dental–Gusslegierungen mit einem Edelmetall-
anteil von 25% bis unter 75%.
Beuth, Berlin

41. DIN 13912 (1996) Dental–Gusslegierungen, Basis Nickel, Kobalt, Eisen.
Beuth, Berlin

42. DIN ISO 5832-11 (2000-05) Chirurgische Implantate–Metallische
Werkstoffe, Teil 11: Titan-Aluminium-6Niob-7 Knetlegierung.
Beuth, Berlin

43. DIN EN ISO 10477 (2004) Zahnheilkunde–Kronen- und Brücken-
kunststoffe. Beuth, Berlin

44. Ehrlich, P. (1941) Lösungen von Sauerstoff in metallischem Titan. Z anorg u
allg Chemie. 247:53-54

45. Eichner K. (1997) Gegenwärtiger Stand der werkstoffkundlichen und
klinischen Metallkeramik. ZWR 106:477-483

46. Eichner K., Kappert H.F. (1987) Zahnärztliche Werkstoffe und ihre
Verarbeitung. (Band 1)
Hüthig, Heidelberg

47. Eichner, K. (1979) Werkstoffkundliche Untersuchungen. In: Eichner, K.
(Hrsg.): Metallkeramik in der zahnärztlichen Prothetik: Werkstoffe,
Indikation, klinische Verarbeitung. Hanser, München

48. Eliades, M. (1995) Zur Mikromorphologie und Elementverteilung in der Grenzschicht und zur Säurelöslichkeit von 3 Titankeramiksystemen bei Variation der Aufbrenntemperaturen.
Zahnmed Diss FU Berlin
49. Esprident (2005) Gebrauchsanweisung Triceram®.
Esprident (Hrsg.), Ispringen
50. Esprident (2006) Zusammensetzung Triceram®.
Esprident (Hrsg.), Ispringen
51. Esquivel J., Chai J., Wozniak W. (1996) The Physical Properties of Low-Fusing Porcelains for Titanium. Int J Prosthodont 9:563-571
52. Ferber, A. (1999) Festigkeit, bessere Biokompatibilität. Sulzer Technical Rev 4:11-13
53. Franz, G. (1982) Zahnärztliche Werkstoffe. In: Schwenzer N.(Hrsg.): Zahn-Mund-Kieferheilkunde. Band 3: Prothetik und Werkstoffe
Thieme, Stuttgart S.1-135
54. Freesmeyer W.B., Lindemann W. (1982) Verbundfestigkeit zwischen keramischer Masse und Nichtedelmetalllegierungen in Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Metallgerüsts.
Dtsch Zahnärztl Z 37:288-291
55. Fritzemeier C., Steffens E. (1992) Titan als neues Restaurationsmetall in der zahnärztlichen Prothetik und der Mund-, Kiefer- und Plastischen Gesichtschirurgie. ZWR 101:589-595
56. Gbureck U., Thull R. (2004) Tribochemische TiO₂-Beschichtungen auf Dentallegierungen. Dent Lab 6:951-960
57. Geis-Gerstorfer J., Schille C., Klein P. (1994) Geringere Oxidationsneigung unter Schutzgasatmosphäre. Dent Lab 42:1235-1236
58. Geis-Gerstorfer, J. (2003) Titan und Titanlegierungen.
Zahnärztl Mitt 93 (7):68-72

59. Geurtsen W., Marx R. (1990) Die Verwendung von Titan in der konservierenden Zahnheilkunde. ZWR 99:977-980
60. Gilbert J., Covey D., Lautenschlager E. (1994) Bond characteristics of porcelain fused to milled titanium. Dent Mater 10:134-140
61. Göbel R., Welker D. (2000) Anorganische Legierungs–Kunststoff–Verbundverfahren: Silikatisierung, Silanisierung, Verzinnen. Quintessenz Zahntech 26:733-743
62. Grycz, H. (1998) Revolutionierender Titanguss mit „Ticast Super R.“ Quintessenz Zahntech 24:1275-1278
63. Gürtler, T. (2004) Der Titan–Keramik–Verbund aus experimenteller Sicht–eine vergleichende Untersuchung zweier aktueller Systeme. Zahnmed Diss Univ Jena
64. Haase, E. (2004) Schichtwechsel bei den Verblendungen. DZ 3:36-40
65. Hahn, B. (1998) Verbunduntersuchungen an vier Titan–Keramik–Systemen in Abhängigkeit von der Testmethodik, der Kunstspeichellagerung und der Oberflächenkonditionierung. Zahnmed Diss Univ Berlin
66. Hamanaka H., (1998) Development potential of new titanium alloys in dentistry. In: Meyer JM. (ed). Book of abstracts of the 4th International Symposium on Titanium in Dentistry. Geneva
67. Hamanaka, H. (2001) Titanium and Titanium Alloys, Dental Materials of Preference in the 21st Century. In: Proceedings of the 5th International Symposium on Titanium in Dentistry. 1-5, Chiba (Japan)
68. Hasert, R. (1999) Die Vorzüge des Monowerkstoffes Titan. Dent Lab 47:843-848
69. Hautaniemi J., Hero H., Juhanoja J. (1992) On the bonding of porcelain to titanium. J Mater Sci Med 3:186-191

70. Hegenbarth, E. (1991) Titan und Keramik–Fortschritt oder Kompromiss? Quintessenz Zahntech 17:39-46
71. Henning, G. (1976) Metall–Keramik–Bindung. Dent Lab 24:1065-1068
72. Hilpert, M. (2006) Verbunde mit Galvanogold bei keramischer Verblendung und Befestigung. Zahnmed Diss Univ Jena
73. Hoffmann, A. (2007) Titan als Dentalwerkstoff. Quintessenz Zahntech 33:430-442
74. Hohmann A., Hielscher W. (2005) Lehrbuch der Zahntechnik Band 3. Quintessenz, Berlin
75. Hollemann A.F., Wiberg E. (1976) Lehrbuch der anorganischen Chemie. Walter de Gruyter, Berlin
76. Hopp M., Fischer C., Trilck E., Biffar R. (2006) Keramische Verblendung von Titan und Titanlegierungen. Quintessenz Zahntech 32:1070-1084
77. Hopp M., Meinke E., Schmelzer M., Lange K. (1995) Besonderheiten des Titangusses im Dentallabor. Quintessenz Zahntech 21:655-680
78. Hopp, M. (1997) An der Titantechnologie kommt heute kein Labor mehr vorbei. Sonderdruck DZW Zahntechnik 8:2-8
79. Hopp, M. (1998) Titan ist immer öfter der Werkstoff der Wahl. DZW 33(15):10
80. Hösch A., Strietzel R. (1994) Korrosion von Titan in thiocyanat-, chlorid- und fluoridhaltigen Speicheln. Dtsch Zahnärztl Z 49:767-769
81. Hostettler, J. (2002) Titankeramik auf Implantaten–die logische Konsequenz. Quintessenz Zahntech 28:974-980
82. Hunter, M. (1910) Metallic titanium. J Americ Chem Soc. 32:330-336

83. Jäger K., Jungo M. (1997) Festsitzender Zahnersatz aus Titan. In: Wirz J. und Bischoff H. (Hrsg.): Titan in der Zahnheilkunde Quintessenz, Berlin S.288-310
84. Janda, R. (1992) Kunststoff- und Keramikprodukte für die zahnärztliche Prothetik. Zahnärztl Mitt 82:68-78
85. Jörg, F. (1991) Elektronenmikroskopie. In: Jörg, F (Hrsg.): Präparative und mikroskopische Verfahren zur Materialprüfung, 1. Auflage Ecomed, Landsberg
86. Kantzow, H. (1997) Zur Zerspannung von Titan–nur Hartmetallfräser sind geeignet. Dent Lab 45:677-681
87. Kappert, H. (1994) Titan als Werkstoff für die zahnärztliche Prothetik und Implantologie. Dtsch Zahnärztl Z 49:573-583
88. Kappert, H. (2003) Metallkeramischer Verbund. In: Strub J., Türp J., Witkowski S., Hürzeler M. und Kern M. (Hrsg.): Keramik als zahnärztlicher Werkstoff. Curriculum Prothetik Band 2, Quintessenz, Berlin S.631-656
89. Kimura H., Hrong C., Okazaki M., Takahashi J. (1990a) Oxidation effects on porcelain–titanium interface reactions and bond strength. Dent Mater J 9:91-99
90. Kimura H., Hrong C., Masayuki O., Takahashi J. (1990b) Thermal compatibility of Titanium–Porcelain–System. Osaka Univ Dent Sch 30:43-52
91. Kitamura, T. (1988) Ohara-Reintitanium-Gießsystem. Quintessenz Zahntech 14:590-604
92. Klapper H.-U., Gehre G. (1998) Einfluss von Gussstruktur und Oberflächenvorbehandlung auf die Verbundfestigkeit bei Titankeramik. Dtsch Zahnärztl Z 53:728-731
93. Klema (2006) Titankeramik Sicherheitsdatenblatt. Klema Dentalprodukte GmbH (Hrsg.), Meiningen

94. Kobayashi E., Doi H., Yoneyama T., Hamanaka H. (1998) Corrosion resistance of Ti6Al7Nb alloy dental castings. In: Abstracts of the 4th International Symposium on Titanium in Dentistry. Geneva
95. Kohal R., Klaus G. (2003) Eine vollkeramische Implantatversorgung als Einzelzahnersatz. Zahnärztl Mitt 93:28-32
96. Koke U., Müller N., Lenz P. (1999) Beeinflussung der Verblendkeramikhaftung auf Titan durch die Art der Oberflächenvorbehandlung und des Bonderauftrages. Vortrag, Tagung der DGZPW, Würzburg
97. Kollmannsberger P., Eichner K. (1988) Strukturuntersuchungen in der Grenzschicht einer keramikverblendeten PdAg–Dentallegierung. Dtsch Zahnärztl Z 43:329-334
98. Kononen M., Kivilathi J. (1994) Bonding of low fusing dental porcelain to commercially pure titanium. J Biomed Mater Res. 28:1027-1035
99. Kononen M., Kivilathi J. (2001) Fusing of dental ceramics to titanium. J Dent Res. 80:848-854
100. Krämer A., Weber H., Geis-Gerstorfer J. (1989) Plaqueansammlung an Implantat- und prothetischen Werkstoffen–eine klinische Studie. Z Zahnärztl Implantol 5:283-286
101. Krause, U. (2001) Untersuchungen des Einflusses oxidischer und nonoxidischer Keramikzwischen-schichten auf den Titan–Keramik–Verbund. Zahnmed Diss FU Berlin
102. Krekeler G., Kappert H., Pelz K., Graml B. (1984) Die Affinität der Plaque zu verschiedenen Werkstoffen. Schweiz Mschr Zahnmed 94:647-651
103. Krekeler G., Pelz K., Rediker M. (1990) Die Plaqueanhaftung an verschiedene Implantatwerkstoffe. Z Zahnärztl Implantol 6:191-195
104. Kroll, W. (1939) Deutsche Patentschrift DP 674625 Ca

105. Krüger, H. (1997) Keramikverbunduntersuchungen an vier Titan–Keramik–Systemen in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung durch Mehrfachbrände des Gerüsts. Zahnmed Diss Univ Berlin
106. Küpper H. , Marx R. (1991) Untersuchungen zur Haftfestigkeit verschiedener titankeramischer Grundmassen.
Dtsch Zahnärztl Z 46:300-302
107. Küpper H., Spiekermann H. (1992) Titan: Ein neuer Dentalwerkstoff für prothetische Restaurationen? Zahnärztl Mitt 82(7):56-66
108. Küpper, H. (1989) Reintitan–Materialeigenschaften und Verarbeitungstechnologien eines Dentalmaterials. Quintessenz 40:1625-1636
109. Kvam K., Derand T., Austrheim E. (1995) Fracture toughness and flexural strength of dental ceramics for titanium. Biomaterials 16:73-76
110. Lautenschlager E., Monaghan P. (1993) Titanium and titanium alloys as dental materials. Int Dent J 3:245-253
111. Lee, H.R. (2004) Comparative study of bond characteristics between Titanium/Titaniumalloy and Ceramic.
Zahnmed Diss Univ Tübingen
112. Lehmann, B. (2003) Eine Implantatsuprakonstruktion aus einer modernen Titanlegierung. Quintessenz Zahntech 29:46-55
113. Lenz E., Lenz U. (2002) Studie zum Einsatz einer Titan–Aluminium–Niob–Legierung in der zahnärztlichen Prothetik.
Quintessenz Zahntech 28:122-134
114. Lenz E., Lenz U., Raser G., Dietz W. (2000) Fortschritte in der Titan-Technologie–Oberflächenbearbeitung durch Mikrostrahlverfahren.
Quintessenz Zahntech 26:1303-1315
115. Lenz, E. (1999) Titan als prothetischer Werkstoff–für kombiniert festsitzenden und abnehmbaren Zahnersatz. ZMK 6:350-360
116. Lenz, E. (2000) Materialgerechtes Arbeiten mit Titan.
Zahnarzt Wirtschaft Praxis 5:88-93

117. Lenz, U. (2005) Technische und klinische Aspekte zum Einsatz von TiAl6Nb7–Legierungen. Int Poster J Dent Oral Med, Poster 269
118. Lindemann, W. (2001) Das Temperaturprofil in Keramikbrennöfen. Zahntech Mag 5:620-624
119. Lindigkeit J., Reise M. (2004) Technologie nicht nur für Spezialisten. ZWL 5:64-69
120. Lindigkeit J., Reise M., Lehnis B. (2004) Titan wird auch in der Zukunft seinen Stellenwert behalten. Zahntechnik Zeitung 9:15
121. Lindigkeit J., Schneiderbanger T. (2006) Edelmetallfreie Legierungen und Reintitan – Alternativen mit Zukunft. ZT-Technik Nr. 7/8:8-11
122. Lindigkeit, J. (2000) Optische Brillanz, gute technische Qualität und einfache Verarbeitung. DZW-Spezial 3:13-17
123. Lindigkeit, J. (2002a) Das „Alles aus Titan“-Konzept - die Zutaten müssen stimmen. DZW-Zahntechnik 11:18-23
124. Lindigkeit, J. (2002b) Mehr als Billiglösungen für die soziale Indikation – Edelmetallfreie Legierungen und Titan. DZW-Spezial 1-2:20-23
125. Lindigkeit, J. (2005) Reintitan oder Legierung? Dent Lab 53, 616-619
126. Linkow, L. (1968) The blade vent—a new dimension in endosseous implantology. Dent Conc 11:3-12
127. Low D., Sumii T., Swain M. (2001) Thermal expansion coefficient of titanium casting. J Oral Rehabil 28:239-242
128. Mann E., Karlnik D., Lenz E. (1985) Untersuchungen über den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit edelmetallfreier Aufbrennlegierungen auf die Struktur und Festigkeit des Metall–Keramik–Verbundes. Dtsch Stomatol 35:527-531

129. Marx R., Maas M., Vogelsang P. (1992) Bruchzähigkeit und Hydrolysebeständigkeit keramischer Massen für die Titanverblendung. Dtsch Zahnärztl Z 47:516-521
130. Marx, R. (1992) Adhäsive Haftung von Kunststoff und Keramik auf Titan für die Verblendung und für Adhäsivrestorationen. Quintessenz Zahntech 18:1475-1497
131. Marxkors R., Meiners H. (1978) Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. Hanser, München
132. Meier B., Grau F. (1995) Wie geeignet ist Titan als Werkstoff für die zahnmedizinische Prothetik? Dent Lab 43:1397-1398
133. Meyer J., Lüthy H. (1995) Titan in der Zahnheilkunde—welche Entwicklungen gibt es bis heute. Quintessenz Zahntech 21:681-712
134. Moormann, A. (1991) Vergleichende Untersuchungen zur Verbundfestigkeit von neun Titan–Keramik–Verbundkombinationen in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen. Zahnmed Diss FU Berlin
135. Moormann, A. (1994) Vergleichende Untersuchungen zum Titan–Keramik–Verbund. ZWR 103:86-88
136. Müller M., Spieckermann J. (2001) Vergleichende Untersuchung der Verbundfestigkeit zwischen Edelmetalllegierung, Kobalt-Chrom-Molybdän-Legierung sowie Titan Grad 1 und Keramik. Zahnmed Diss E.-Moritz-Arndt-Univ Greifswald
137. Musil R., Tiller H.J. (1985) Der Sandstrahlprozess und seine Einwirkung auf den Oberflächenzustand von Dentallegierungen (Teil 1 und 2). Quintessenz 36:1927-1933, 2151-2158
138. Nergiz I., Meine H.-C., Niedermeyer W. (1999) Untersuchungen zur Scherverbundfestigkeit von titankeramischen Systemen. Dtsch Zahnärztl Z 54:688-691
139. Nilson H., Bergmann B., Bessin C., Lundquist P., Andersson M. (1994) Titanium copings veneered with Procera ceramics: a longitudinal clinical study. Int J Prosthodont 7:115-119

140. Oka K., Hanawa T., Kawano F., Kon M., Matsumoto N., Asaoka A. (1997) Effect of barium in porcelain on bonding of Titanium–Porcelain–System. Dent Mater J 15:111-120
141. Paarsch, M. T. (2001) Zur Kenntnis des Temperaturgradienten in Dentalbrennöfen für die Titankeramik. Zahnmed Diss Univ Tübingen
142. Pang I., Gilbert J., Chai J., Lautenschlager E. (1995) Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium–copper alloy. J Prosth Dent 73:17-25
143. Papadopoulos T., Tsetsekou A., Eliades G. (1999) Effect of aluminium oxide sandblasting on cast commercially pure titanium surfaces. Eur J Prosthodont Restor Dent 7:15-21
144. Päßler K., Bestellmeyer F., Ohnmacht P., Sernetz F. (1991) Einflüsse auf die Qualität und Eigenschaften von dentalen Titangüssen. Dent Lab 39:809-815
145. Päßler, K. (1995) Die Weiterentwicklung des Rematitan–Systems. Quintessenz Zahntech 21:649-661
146. Päßler, K. (1998) Darstellung, Prüfung und Eigenschaften von edelmetallfreien Dentallegierungen und Titan. Habilitationsschriften der Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde. Quintessenz, Berlin
147. Petzold A., Pöschmann, H. (1986) Email und Emailiertechnik. 1. Auflage VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
148. Pfeiffer P., Beldner W., Woyna R. (1994) Verbundfestigkeitsvergleich von Cyano-Veneer- und Rocatec-Verfahren für den hydrolysebeständigen Verbund von Kunststoffen an Dentallegierungen. Quintessenz Zahntech 20:259-266
149. Praud, C. (2004) Keramik auf Titan. Dent Lab 52:1407-1412
150. Pröbster I., Geis-Gerstorfer J., Simonis A., Setz J., Weber H. (1991) Titan–zum gegenwärtigen Stand eines neuen Dentalwerkstoffes. Dent Lab 39:1073-1077

151. Pröbster L., Maiwald U., Weber H. (1996) Three-point bending strength of ceramic fused to cast titanium. *Eur J Oral Sci* 104:313-319
152. Psoch A., Stadler A., Setz J.M. (2006) Bewährung von Keramikverblendungen gefräster Titanrestaurationen nach 12 Monaten Tragezeit. *Dtsch Zahnärztl Z* 61:229-232
153. Rammelsberg P., Aschl I., Pospiech R. (1998) Verbundfestigkeit niedrigschmelzender Keramiken unter Berücksichtigung der Oberflächenkonditionierung. *Dtsch Zahnärztl Z* 53:200-203
154. Reppel P., Walter M., Böning K. (1992) Metallkeramischer Zahnersatz aus Titan—eine Nachuntersuchung. *Dtsch Zahnärztl Z* 47:524-526
155. Reuling N., Siebert G. (1987) Keramische Werkstoffe—Entwicklungsgrad und Bedeutung in der restaurativen Zahnheilkunde. *Zahnärztl Welt* 96:1139-1146
156. Rinke S., Bausdorf C., Hüls A. (1996) Effect of argon protected firing on the bond strength of titanium ceramic systems. Vortrag EPA u. DGZPW, Tübingen
157. Rinke S., Hüls A. (1998) Sechsjährige klinische Anwendung von Titanrestaurationen. *Philipp Journal* 15(5-6):143-149
158. Rinke S., Schulz-Finke V., Schäfers F., Özmumcu A., Hüls A. (1998) Vergleichende Qualitätsbeurteilung von Einzelzahnrestaurationen aus Titan und einer Edelmetalllegierung. *Dtsch Zahnärztl Z* 53:272-275
159. Rosi, D. (1995) Vergleichende Schlag- und Biegescherprüfung an drei Titan-Keramik-Verbundsystemen und einem NEM-Keramik-System in Abhängigkeit von verschiedenen Aufbrenntemperaturen. Zahnmed Diss FU Berlin
160. Schaardt, S. (1997a) Grundlagen der Titanverarbeitung in der Zahntechnik Teil 2: Titangußsystem, Laserschweißtechnik, Ausarbeiten und Polieren, Titankeramik. *Zahntech Mag* 1:204-211

161. Schaardt, S. (1997b) Grundlagen der Titanverarbeitung in der Zahntechnik Teil 1: Werkstoff, Eigenschaften, Modellation, Einbetten. Zahntech Mag 1:2-9
162. Schlegel K., Tavor A., Zaborsky J. (1991) Das DSC–Titan–System–ein neuer Weg in der Kronentechnik. Quintessenz 42(3):461-468
163. Schmitz, K-H. (1987) Dentalkeramik. In: Eichner K., Kappert H.F. (Hrsg.): Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung (Band 2) Hüthig, Heidelberg
164. Schütz-Dental (2005) Titankeramik Produktinformationen und Sicherheitsdatenblatt. Schütz-Dental GmbH (Hrsg.); Rosbach, Deutschland
165. Schwickerath, H. (1983) Der Einfluss unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten auf das Verhalten metallkeramischer Konstruktionen. Dtsch Zahnärztl Z 38:554-556
166. Schwickerath, H. (1993) Die Bedeutung der mechanischen Eigenschaften von Dentallegierungen. Quintessenz Zahntech 19(3):285-291
167. Siebert G., Rosi D., Eliades M. (1996) Titanium–ceramic–bonding dependant on the exact melting point of the ceramic. Vortrag, Tagung der EPA u. DGZPW, Tübingen
168. Sommer M., Schwickerath H., Marx R., Witt G. (1991) Mechanische Festigkeit von Keramiken für die Verblendung von Titanrestaurationen. Dtsch Zahnärztl Z 46:746-749
169. Stiftung Warentest (2005) Zahnkronen-Informationsdokument 3. Stiftung Warentest, Berlin-Tiergarten
170. Stoll R., Okuno O., Ai M., Stachniss V. (1991) Titangusstechnologie–Möglichkeiten, Probleme und Hoffnungen. ZWR 100:38-42
171. Strietzel, R. (1998) Quintessenz der Dentallegierungen. Quintessenz Zahntech 24:509-517
172. Tesch U., Päßler K., Mann E. (1993) Untersuchungen zum Titan–Keramik–Verbund. Dent Lab 41:71-74

173. Textor, M. (2002) Oberflächen von Leichtmetallen. Laboratory for Surface Science and Technology, ETH Zürich
174. Thull, R. (1991) Titan in der Zahnheilkunde–Grundlagen. Zahnärztl Mitt 91:40-46
175. Tinschert J., Marx R., Gussone R. (1995) Struktur von Keramiken für die Titanverblendung. Dtsch Zahnärztl Z 50:31-34
176. Traub, M. (1995) Gegenüberstellung von Titan und CoCrMo-Aufbrennlegierungen (Remanium 2000) für Kronen und Brücken. Zahnmed Diss FU Berlin
177. Valentine-Thon E., Schiwara H. (2003) Validity of MELISA for mental sensitivity testing. Neuroendocrinol Lett 24:57-64
178. Vita (2002) Vita®-Titankeramik Verarbeitungsanleitung. Vita Zahnfabrik GmbH und Co. KG (Hrsg.), Bad Säckingen
179. Vita (2003) Vita®-Titankeramik Sicherheitsdatenblatt. Vita Zahnfabrik GmbH und Co. KG (Hrsg.), Bad Säckingen
180. von Arkel A., de Boer J. (1925) Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium- und Thoriummetall. Z Anorg Chemie 148:345-350
181. Walter M., Böning K. (1991) Ist Titan eine Alternative zu Nichtelegierungen? Dtsch Stomatol 41:315-319
182. Walter M., Reppel P., Böning K., Freesmeyer W. (1999) Six year follow up of titanium and high-gold porcelain-fused to metal fixed partial dentures. J Oral Rehabil 26:91-96
183. Walter, R. (1994) Vergleichende Untersuchung von 4 Abscherverfahren zur Prüfung der Haftung Metall–Keramik in Abhängigkeit verschiedener Legierungen. Zahnmed Diss FU Berlin
184. Wang R., Fung K. (1997) Oxidation behaviour of surface-modified titanium for titanium–ceramic restorations. J Prosthet Dent 77:423-434

185. Wang R., Welsch G., Monteiro O. (1999) Silicon nitride coating on titanium to enable titanium–ceramic bonding. *J Biomed Mater Res* 46:262-270
186. Wang R., Welsch G., Monteiro O., Brown I. (1997) Coating on titanium with chromium to enable titanium–porcelain bonding for dental restorations. In: *Advances in science and technology of titanium alloy processing*, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendal, Pennsylvania S.585-602
187. Waterstrat R., Rupp N., Franklin O. (1978) Productivity of a titanium-base alloy casting technology. *J Dent Res* 57:257-259
188. Weber H., Pröbster L., Geis-Gerstorfer J. (1992) Titan als prothetischer Werkstoff. *Dtsch Zahnärztl Z* 47:473-481
189. Wehnert L., Moormann A., Freesmeyer W.B. (1998) Simulationsrechnungen zur Thermodynamik des konventionellen Titan–Keramik–Verbundes und zum Einfluss des verbundverbessernden Ionenimplantationsverfahrens. *Quintessenz Zahntech* 24:1027-1037
190. Wiedmann, O. (2000) In letzter Zeit hat sich im Bereich der Technologie Titan und Keramik viel getan.
DZW Zahntechnik 3:20-22
191. Wikidal M., Geis-Gerstorfer J. (1999) In-vitro-Bürstversuche zur Wirkung fluoridhaltiger Präparate auf Legierungsoberflächen.
Dtsch Zahnärztl Z 54:171-175
192. Wirz J., Besimo C., Schmidli F. (1987) Die Haftmechanismen am Metallgerüst von Adhäsivbrücken–eine Standortbestimmung.
Schweiz Monatsschr Zahnmed 98:717-721
193. Wirz J., Bischof H. (1997) Titan in der Zahnmedizin.
Quintessenz, Berlin
194. Wirz J., Jäger K., Grande V. (1994) Kronen und Brücken mit Titangerüsten.
Quintessenz 45:849-860
195. Wirz, J. (1990) Titan für zahnmedizinische Restaurationen.
Quintessenz 41:1065-1069

196. Wirz, J. (1994) Titan—ein Werkstoff der modernen Prothetik.
Quintessenz 45:731-739

197. Wirz, J. (1998) Neue, bewährte Werkstoffe, Systeme und Technologien.
Schweiz Monatsschr Zahnmed 108:214-227

198. Wolf B., Päßler K., Schmidt A., Walter M. (2002) Gießtechnische
Verarbeitung von Titanlegierungen. Dent Lab 50(3):367-371

199. Yamamoto, M. (1986) Faktoren für die Festigkeit von Metallkeramik. In:
Yamamoto M. (Hrsg.): Metallkeramik-Prinzipien und Methoden.
Quintessenz, Berlin S.15-194

200. Yilmaz H., Usanmaz A., Yalug S. (1999) Die keramischen Massen für die
Titanverblendung und ihre physikalischen Eigenschaften.
Quintessenz Zahntech 25:995-1002

201. Zwicker, U. (1974) Titan und Titanlegierungen.
Springer, Heidelberg

9 Anhang

Anlage 1: Brenntabellen der Titan-Keramik-Systeme für Gemini® 2

	Bonderbrand	1. Opakerbrand	2. Opakerbrand
Starttemperatur in ° Celsius	450	450	450
Trocknungszeit in min	4	4	4
Temperaturanstieg in ° Celsius/min	55	55	55
Vakuumstart in ° Celsius	450	450	450
Vakuumende in ° Celsius	815	815	815
Endtemperatur in ° Celsius	815	815	815
Haltezeit in min	1	1	1

Brenntabelle von Creation Ti® (WilliGeller Creation Ti®)

	Bonderbrand	1. Opakerbrand	2. Opakerbrand
Starttemperatur in ° Celsius	400	400	400
Trocknungszeit in min	6	2	2
Temperaturanstieg in ° Celsius/min	67	98	98
Vakuumstart in ° Celsius	400	400	400
Vakuumende in ° Celsius	800	790	790
Endtemperatur in ° Celsius	800	790	790
Haltezeit in min	1	1	1

Brenntabelle der Vita®-Titankeramik (Vita Zahnfabrik)

	Bonderbrand	1. Opakerbrand	2. Opakerbrand
Starttemperatur in ° Celsius	---	400	400
Trocknungszeit in min	---	4	4
Temperaturanstieg in ° Celsius/min	---	55	55
Vakuumstart in ° Celsius	---	450	450
Vakuumende in ° Celsius	---	819	819
Endtemperatur in ° Celsius	---	820	820
Haltezeit in min	---	2	2

Brenntabelle von Tizian® (Schütz–Dental)

	Bonderbrand	1. Opakerbrand	2. Opakerbrand
Starttemperatur in ° Celsius	500	500	500
Trocknungszeit in min	6	4	4
Temperaturanstieg in ° Celsius/min	65	65	65
Vakuumstart in ° Celsius	500	500	500
Vakuumende in ° Celsius	795	795	795
Endtemperatur in ° Celsius	795	795	795
Haltezeit in min	1	1	1

Brenntabelle von Triceram® (Esprident)

Anlage 2:

1. Messergebnisse der Verbundhaftfestigkeit von Girotan[®]L- und Girotan[®]R-Prüfkörpern mit Creation Ti[®] unter Herstellerangaben sowie statistische Auswertung (wird als Referenzwert bezeichnet)

	Einzelergebnis	Mittelwert	Standardabweichung	Standardabweichung %
Girotan [®] L	25,4	24,50	1,36	5,55
	25,0			
	23,1			
	24,2			
	26,4			
	22,9			
Girotan [®] R	19,7	19,73	1,42	7,19
	21,7			
	18,3			
	18,6			
	21,2			
	18,9			

2. Messergebnisse der Verbundhaftfestigkeit von Girotan[®]L-Prüfkörpern und anderen Titankeramikern sowie statistische Auswertung

	Einzelergebnis	Mittelwert	Standardabweichung	Standardabweichung %
Triceram [®]	15,0	16,30	1,03	6,32
	17,9			
	16,8			
	15,8			
	15,6			
	16,8			
Tizian [®]	17,8	18,56	1,06	5,71
	17,1			
	19,6			
	17,9			
	19,7			
	19,0			
Vita [®] -Titankeramik	20,0	19,93	1,07	5,36
	20,6			
	18,0			
	19,6			
	21,2			
	19,9			

3. Messergebnisse der Verbundhaftfestigkeit von Girotan® L-Prüfkörpern mit Creation Ti® unter geänderten Brenntemperaturen sowie statistische Auswertung

	Einzelergebnis	Mittelwert	Standardabweichung	Standardabweichung %
855 °C	17,0	15,95	0,63	3,93
	15,7			
	15,1			
	15,9			
	16,2			
	15,8			
845 °C	16,6	16,50	0,50	3,04
	16,2			
	17,1			
	16,9			
	15,7			
	16,5			
835 °C	17,4	16,97	0,80	4,73
	16,1			
	17,0			
	16,7			
	18,3			
	16,3			
815 °C	18,5	18,85	1,01	5,37
	19,3			
	18,8			
	18,2			
	17,7			
	20,6			
805 °C	18,3	17,63	0,72	4,11
	18,5			
	17,3			
	16,6			
	17,2			
	17,9			
795 °C	16,7	17,45	0,64	3,67
	17,4			
	18,2			
	17,7			
	16,7			
	18,0			

4. Messergebnisse der Verbundhaftfestigkeit von Girotan[®]L-Prüfkörpern mit Creation Ti[®] unter Oberflächenmodifikationen sowie statistische Auswertung

	Einzelergebnis	Mittelwert	Standardabweichung	Standardabweichung %
ungestrahlt, ohne Bonder	2,2	1,57	0,97	61,78
	1,3			
	2,8			
	1,9			
	1,2			
	0,0			
ungestrahlt, mit Bonder	1,8	3,08	1,48	48,21
	3,2			
	5,3			
	1,5			
	4,3			
	2,4			
gestrahlt, ohne Bonder	19,6	20,93	1,39	6,64
	20,5			
	23,2			
	19,5			
	21,2			
	21,6			
Rocatec-strahlpartikel	20,7	20,60	0,84	4,07
	20,7			
	21,5			
	19,0			
	20,8			
	20,9			
1,5 bar Korund-strahlpartikel	19,9	19,58	0,97	4,97
	20,8			
	20,5			
	18,7			
	19,2			
	18,4			

5. Messergebnisse der Verbundhaftfestigkeit von Girotan[®]L mit Creation Ti[®] unter Veränderung der Bonderapplikation sowie statistische Auswertung

	Einzelergebnis	Mittelwert	Standardabweichung	Standardabweichung %
2x vollständiger Bonderbrand	15,6	15,47	0,71	4,62
	14,3			
	16,1			
	15,0			
	15,6			
	16,2			
1x vollständiger Bonderbrand; 2. Brand 1 min. bei 450 °C	19,4	18,58	0,79	4,27
	19,7			
	17,8			
	18,5			
	18,2			
	17,9			
Spezialbonder 1	14,2	14,65	0,48	3,28
	15,3			
	14,7			
	14,5			
	15,1			
	14,1			
Spezialbonder 2	20,4	21,75	1,40	6,43
	19,7			
	21,8			
	23,1			
	22,6			
	22,9			

6. Messergebnisse der Verbundhaftfestigkeit von Girotan®R mit Creation Ti® unter Veränderung der Oberflächenkonditionierung und Bonderapplikation sowie Statistik

	Einzelergebnis	Mittelwert	Standardabweichung	Standardabweichung %
ungestrahlt, ohne Bonder	2,5	1,99	0,56	28,14
	1,2			
	2,1			
	2,7			
	1,8			
	1,6			
ungestrahlt, mit Bonder	5,6	6,11	0,68	11,29
	5,2			
	6,8			
	5,8			
	6,8			
	6,4			
gestrahlt, ohne Bonder	15,0	14,88	1,04	6,98
	14,3			
	14,0			
	13,8			
	15,8			
	16,4			
Rocatecstrahlpartikel	20,3	21,88	1,49	6,80
	24,4			
	21,5			
	22,7			
	21,7			
	20,7			
Spezialbonder 1	13,8	14,40	0,52	3,62
	14,3			
	14,5			
	15,2			
	13,9			
	14,7			
Spezialbonder 2	21,2	21,45	1,09	5,08
	19,7			
	20,4			
	22,8			
	20,6			
	21,7			

Anlage 3: Ergebnisse t-Test

1. Ergebnisse t-Test der Referenzwerte von Girotan[®]L und Girotan[®]R mit Creation Ti[®], Girotan[®]L mit Vita[®]-Titankeramik, Tizian[®] und Triceram[®] sowie geänderte Sintertemperaturen

Messreihe 1	Messreihe 2	Ergebnisse t-Test (p<0,01)
Referenzwert Girotan [®] L mit Creation Ti [®]	Referenzwert Girotan [®] R mit Creation Ti [®]	0,00006 (signifikant)
Referenzwert Girotan [®] L mit Creation Ti [®]	Referenzwert Girotan [®] L mit Vita [®] -Titankeramik	0,00005 (signifikant)
Referenzwert Girotan [®] L mit Creation Ti [®]	Referenzwert Girotan [®] L mit Tizian [®]	0,00054 (signifikant)
Referenzwert Girotan [®] L mit Creation Ti [®]	Referenzwert Girotan [®] L mit Triceram [®]	0,00017 (signifikant)
Referenzwert Girotan [®] L mit Vita [®] -Titankeramik	Referenzwert Girotan [®] L mit Tizian [®]	0,10053 (nicht signifikant)
Referenzwert Girotan [®] L mit Vita [®] -Titankeramik	Referenzwert Girotan [®] L mit Triceram [®]	0,00243 (signifikant)
Referenzwert Girotan [®] L mit Tizian [®]	Referenzwert Girotan [®] L mit Triceram [®]	0,01896 (nicht signifikant)
Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei Sintertemperatur nach Herstellerangaben	Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei Sintertemperatur von 795 °C	0,00032 (signifikant)
Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei Sintertemperatur nach Herstellerangaben	Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei Sintertemperatur von 805 °C	0,00009 (signifikant)
Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei Sintertemperatur nach Herstellerangaben	Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei Sintertemperatur von 815 °C	0,00146 (signifikant)
Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei Sintertemperatur nach Herstellerangaben	Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei Sintertemperatur von 835 °C	0,00001 (signifikant)
Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei Sintertemperatur nach Herstellerangaben	Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei Sintertemperatur von 845 °C	0,00010 (signifikant)
Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei Sintertemperatur nach Herstellerangaben	Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei Sintertemperatur von 855 °C	0 (signifikant)
Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei Sintertemperatur von 815 °C	Girotan [®] L mit Creation Ti [®] bei Sintertemperatur von 805 °C	0,02221 (nicht signifikant)

Girotan®L mit Creation Ti® bei Sintertemperatur von 805 °C	Girotan®L mit Creation Ti® bei Sintertemperatur von 795 °C	0,69519 (nicht signifikant)
Girotan®L mit Creation Ti® bei Sintertemperatur von 835 °C	Girotan®L mit Creation Ti® bei Sintertemperatur von 845 °C	0,35147 (nicht signifikant)
Girotan®L mit Creation Ti® bei Sintertemperatur von 845 °C	Girotan®L mit Creation Ti® bei Sintertemperatur von 855 °C	0,20757 (nicht signifikant)

2. Ergebnisse t-Test Girotan®L mit Creation Ti® unter Oberflächenmodifikationen sowie Veränderung der Bonderapplikation

Messreihe 1	Messreihe 2	Ergebnis t-Test (p<0,01)
Referenzwert Girotan®L mit Creation Ti®	Girotan®L ungestrahlt und ohne Bonder	0 (signifikant)
Referenzwert Girotan®L mit Creation Ti®	Girotan®L ungestrahlt und mit Bonder	0 (signifikant)
Referenzwert Girotan®L mit Creation Ti®	Girotan®L gestrahlt und ohne Bonder	0,01450 (nicht signifikant)
Referenzwert Girotan®L mit Creation Ti®	Girotan®L gestrahlt mit Rocatec-strahlpartikel	0,01240 (nicht signifikant)
Referenzwert Girotan®L mit Creation Ti®	Girotan®L gestrahlt mit 1,5 bar Korundstrahlpartikel	0,00055 (signifikant)
Referenzwert Girotan®L mit Creation Ti®	Girotan®L mit 2 vollständigen Bonderbränden	0,00006 (signifikant)
Referenzwert Girotan®L mit Creation Ti®	Girotan®L mit 1 vollständigen Bonderbrand, 2. Brand 2 min. bei 450 °C	0,00006 (signifikant)
Girotan®L gestrahlt und ohne Bonder	Girotan®L gestrahlt mit Rocatec-strahlpartikel	0,42258 (nicht signifikant)
Girotan®L ungestrahlt und ohne Bonder	Girotan®L ungestrahlt und mit Bonder	0,05985 (nicht signifikant)
Girotan®L mit 2 vollständigen Bonderbränden	Girotan®L mit 1 vollständigen Bonderbrand, 2. Brand 2 min. bei 450 °C	0,00301 (signifikant)
Referenzwert Girotan®L mit Creation Ti®	Girotan®L mit Spezialbonder 1	0,00001 (signifikant)
Referenzwert Girotan®L mit Creation Ti®	Girotan®L mit Spezialbonder 2	0,02965 (nicht signifikant)
Girotan®L mit Spezialbonder 1	Girotan®L mit Spezialbonder 2	0,00006 (signifikant)
Girotan®L gestrahlt mit 1,5bar Korundstrahlpartikel	Girotan®L gestrahlt und ohne Bonder	0,08024 (nicht signifikant)

3. Ergebnisse t-Test Girotan®R mit Creation Ti® unter Oberflächenmodifikationen sowie Veränderung der Bonderapplikation

Messreihe 1	Messreihe 2	Ergebnis t-Test (p<0,01)
Referenzwert Girotan®R mit Creation Ti®	Girotan®R ungestrahlt und ohne Bonder	0 (signifikant)
Referenzwert Girotan®R mit Creation Ti®	Girotan®R ungestrahlt und mit Bonder	0 (signifikant)
Referenzwert Girotan®R mit Creation Ti®	Girotan®R gestrahlt und ohne Bonder	0,00067 (signifikant)
Referenzwert Girotan®R mit Creation Ti®	Girotan®R gestrahlt mit Rocatec-strahlpartikel	0,001487 (signifikant)
Referenzwert Girotan®R mit Creation Ti®	Girotan®R mit Spezialbonder 1	0,00073 (signifikant)
Referenzwert Girotan®R mit Creation Ti®	Girotan®R mit Spezialbonder 2	0,21026 (nicht signifikant)
Girotan®R mit Spezialbonder 1	Girotan®R mit Spezialbonder 2	0 (signifikant)
Girotan®R ungestrahlt und ohne Bonder	Girotan®R ungestrahlt und mit Bonder	0,00008 (signifikant)

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass mir die Promotionsordnung der medizinischen Fakultät der Friedrich–Schiller–Universität bekannt ist,

ich die Dissertation selbst angefertigt habe und alle von mir benutzten Hilfsmittel, persönliche Mitteilungen und Quellen in meiner Arbeit angegeben sind,

mich folgende Personen bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskriptes unterstützt haben: Herr Prof. Dr. med. dent. habil. D. Welker sowie die in der Danksagung genannten Personen.

die Hilfe eines Promotionsberaters nicht in Anspruch genommen wurde und das Dritte weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen von mir für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen,

dass ich die Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht habe und

dass ich die gleiche, eine in wesentlichen Teilen ähnliche oder andere Abhandlung nicht bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht habe.

Christian Röver

Saalfeld, den 03.10.2008

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name : Christian Röver
 Geburtsdatum: 09.02.1979
 Geburtsort: Erfurt
 Familienstand: ledig
 Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1985-1991 Polytechnische Oberschule 2 in Saalfeld
 1991-1997 Heinrich–Böll–Gymnasium in Saalfeld
 1997 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

1997-1998 Panzerbataillon 304 in Heidenheim a. H.
 2001 Ausbildung zum Sicherungsunteroffizier

Berufsausbildung:

1999-2001 Ausbildung zum Zahntechniker im Dentallabor F. Gwosdz
 in Saalfeld
 2001 Gesellenbrief Zahntechniker

Hochschulstudium:

2001-2007 Studium der Zahnmedizin an der Friedrich-Schiller
 Universität in Jena
 2007 Approbation als Zahnarzt

Berufstätigkeit:

Seit 2007 Vorbereitungsassistent in Zahnarztpraxis Dr. G. Röver in
 Saalfeld

Christian Röver

Saalfeld, den 03.10.2008

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. med. dent. habil. D. Welker für die Vergabe des Themas, für viele wertvolle Anregungen und die ständige Unterstützung während der Versuchsserien sowie der Erstellung des Manuskriptes.

Danken möchte ich auch herzlichst der Abteilung zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde in Jena unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. med. dent. habil. H. Küpper. Sehr gute Arbeitsbedingungen und eine überaus innige Atmosphäre charakterisieren diese Abteilung. Speziell die hervorragende Unterstützung durch Herrn Dr. R. Göbel sei hierbei erwähnt.

Ebenfalls danken möchte ich Herrn Dipl. Phys. W. Dietz für die Unterstützung bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Insbesondere großem Dank gilt der Dentalfirma Amann Girrbach GmbH für die Bereitstellung der Materialien und Ofenanlage sowie für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich durch jahrelange Unterstützung meinen Eltern, Großeltern und meinem Bruder.